

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-149529

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

G11B 5/702  
C09D 5/23  
C09D175/06  
// C08G 18/42

(21)Application number : 08-306786

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 18.11.1996

(72)Inventor : KATO ATSUSHI  
TAKAHASHI KAZUHIRO

### (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the performance such as electromagnetic conversion characteristics and durability by using a polyurethane resin produced from a polyester component prepared from a specified glycol having an alicyclic structure and a dicarboxylic acid essentially comprising phthalic acid as a binder.

**SOLUTION:** This magnetic recording medium is produced by applying a magnetic coating material containing at least a magnetic powder and a binder in a solvent on a nonmagnetic base body. The binder contains a polyurethane resin composed of a polyester component and diisocyanate. The polyester component essentially consists of a glycol having an alicyclic structure expressed by the formula and dicarboxylic acid essentially comprising phthalic acid and has 10 to 200KOHmg/g hydroxyl value. Into the polyurethane resin two kinds of polar groups of 0.001 to 0.2mmol/g alkali metal sulfonate and 0.001 to 0.1 mmol/g carboxylic acid are introduced and the resin has 10000 to 100000 number average mol.wt.

### CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A magnetic recording medium characterized by the following.

On a nonmagnetic substrate a magnetic paint which distributes a magnetic powder and a binding material in a solvent at least in a magnetic recording medium to apply the above-mentioned binding material. Polyurethane resin which consists of glycol which has the alicyclic skeleton shown mainly by \*\* I and dicarboxylic acid which mainly contains phthalic acid and comprises a polyester component whose hydroxyl value is 10 - 200 KOHmg/g and diisocyanate.

A number average molecular weight of this polyurethane resin is 10000-100000 while sulfonic acid alkali metal salt and two sorts of polar groups of carboxylic acid are introduced at least.

[Formula 1]

[Claim 2] A magnetic recording medium given in claim 1 wherein the above-mentioned sulfonic acid alkali metal salt is made into 0.001 mmol/g - 0.2 mmol/g and the above-mentioned carboxylic acid is made into 0.001 mmol/g - 0.1 mmol/g.

[Claim 3] The magnetic recording medium according to claim 1 wherein 1-20 weight-section content of the above-mentioned polyurethane resin is carried out by a magnetic powder weight ratio into the above-mentioned binding material.

### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the magnetic recording medium with which improvement in the magnetic parametric performance average and endurance was achieved especially about the magnetic recording medium used for videotape, audio tape, floppy disk, the data storage tape for computers etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years the improvement in the characteristic of the magnetic recording medium used for these is called for with highly-efficient-izing of the recording and reproducing device represented by Hi-Vision VTR and digital VTR. For this reason development of the vapor-deposited type magnetic recording medium with which a high power magnetic parametric performance is acquired from a coating mold is performed briskly.

[0003] However in the vapor-deposited type magnetic recording medium since magnetic metal such as iron cobalt and nickel are vapor-deposited in a vacuum on a nonmagnetic substrate and a magnetic layer is formed the surface energy of the magnetic layer is high and degradation of the endurance produced from friction etc. poses a problem. In a deposition process a this vacuum evaporation type magnetic recording medium is complicated as device such as laser for making vacuum devices and metal into a steam and an expensive thing is required for it and its productivity is also bad as compared with the magnetic recording medium of a coating mold.

[0004] For this reason in the magnetic recording medium of a coating mold development was considered briskly and highly efficient-ization has been advanced. In recent years the size of the magnetic powder used is also atomized from the short wavelength formation of a recording wavelength progressing more aiming at the amount of formation of high-density size \*\* of a magnetic recording medium.

[0005] In such a situation when fully distributing these highly efficient particle magnetic powder it waits for development of the binding material which combines dispersibility and endurance as art used as an important technical problem.

[0006] Conventionally as resin generally used as a binding material a VCM/PVC system copolymer polyurethane resin cellulose type resin (JP2-5319777A) phenoxy resin polyacetal resin (JP2-5329318A) etc. are mentioned. a magnetic recording medium -- these binding materials -- independence -- or it is mixed and used.

[0007] Also in these resin polyurethane resin had comparatively good physical properties and since introduction of various kinds of functional groups is possible much examination has so far been made. For example polyurethane resin is used as a binding material which has the magnetic parametric performance outstanding by introducing the second class amine as a polar group as indicated to JP2-7235044A. However the polyurethane resin used for a highly efficient magnetic recording medium becomes important [ choosing various kinds of polar groups and molecular weights and glass transition point temperature (T<sub>g</sub>) ] by the tape characteristics demanded. There are some which are not well mixed depending on other binding materials used as a magnetic paint. For this reason in order to obtain a highly efficient magnetic recording medium the binding material which improves solubility with various kinds of resinous principles and enables hypoviscosity and high solid content distribution is needed.

[0008] On the other hand when the lubricant added by the tape in addition to a binder component such as higher fatty acids higher-fatty-acid ester derivative or higher fatty acid salt plasticizes a binding material having an adverse effect on the endurance of a magnetic recording medium is also known. The degree of plasticization of the binding material to lubricant etc. tends to become that it is easy to be plasticized so that it improves the compatibility of a binding material lubricant etc. A binding material is easy to tend to be plasticized so that the toluene tolerance which is an index showing the solubility over toluene is large.

[0009] Thus lubricant will be made hard to come out of to the magnetic-recording-medium surfaces since compatibility of a binding material with lubricant is good. As for the phenomenon in which endurance such as the still characteristic gets worse such a magnetic recording medium is seen from this.

[0010] Therefore in order to carry out improvement in a magnetic parametric performance as a binding material with the endurance of a magnetic recording medium maintained not being plasticized with high dispersibility is indispensable.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However in the conventional magnetic recording medium there was nothing using the binding material which has the characteristic which was mentioned above and it had not necessarily become that a magnetic parametric performance and whose endurance fully improved.

[0012] This invention is proposed in view of such the actual condition and is made for the purpose of providing the magnetic recording medium in which many performances such as the magnetic parametric performance of magnetic recording media such as videotape an audiotape a computer tape and endurance improved.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to acquire knowledge of coming to have good dispersibility by using polyurethane resin which uses as a raw material a polyester component which has an alicyclic skeleton as a binding material without plasticizing a binding material as a result of examining wholeheartedly a problem of the conventional magnetic recording medium mentioned above.

[0014] Namely a magnetic recording medium concerning this invention is what applies a magnetic paint which distributes a magnetic powder and a binding material in a solvent at least on a nonmagnetic substrate. Polyurethane resin which a binding material consists of glycol which has the alicyclic skeleton shown mainly by \*\* 2 and dicarboxylic acid which mainly contains phthalic acid and comprises a polyester component whose hydroxyl value is 10 - 200 KOHmg/g and diisocyanate is contained. While sulfonic acid alkali metal salt and two sorts of polar groups of carboxylic acid are introduced for this polyurethane resin at least it is characterized by a number average molecular weight being 10000-100000.

[0015]

[Formula 2]

[0016]The magnetic recording medium concerning this invention constituted as mentioned above contains the polyurethane resin in which good dispersibility is shown that it has an alicyclic skeleton and is hard to be plasticized in a magnetic paint as a binding material. The polyester component containing the glycol shown in \*\* 2 has a cyclohexane skeleton which is an alicyclic compound of a six membered ring and serves as a raw material of the polyurethane resin used as a binding material. Since the cyclohexane skeleton which is an alicyclic compound of this six membered ring is thermodynamically stabilized in specific shape according to a stable chair type (chair type) and steric exclusion like a model of a ship (boat type) and a torsion model of a ship (twist boat type) it is a skeleton firm in three dimensions. As for the cyclohexane skeleton which is the alicyclic fellows of a six membered rings compared with an ether bond and ester bond etc. it is chemically stable from things to contain only combination of carbon-carbon. Thus since it is having structure firm in three dimensions generally the glass transition point temperature (T<sub>g</sub>) becomes high and the polyester component which has a cyclohexane skeleton will become hard. Therefore a magnetic recording medium becomes that a magnetic parametric performance whose endurance etc. improved by containing the polyurethane resin which used such a polyester component as a binding material.

[0017]A hydroxyl value of a polyester component mentioned above is the total hydroxyl equivalent per unit weight as a unit it is expressed with the equivalent of KOH (potassium hydrate) and KOH mg/g is used for it. A polyester component mentioned above needs to be carried out within the limits which the hydroxyl value mentioned above. If a hydroxyl group of a polyester component is made less than this range a molecular weight of a polyester component will be made high and a polyester component's own composition will become difficult. Even if it compounds a polyester component an introduction amount of a urethane group after urethane-izing will decrease. For this reason a network by a hydrogen bond between molecules decreases tough nature and strong cohesive force decreases and polyurethane resin is not preferred. On the other hand if a hydroxyl group of a polyester component is made more than this range polyurethane resin tends to become weak and is not preferred. In order to choose suitably by a use and to raise heat resistance and cohesive energy a hydroxyl value of this polyester component has a higher hydroxyl value and it is desirable to use what has many points with a hardening agent constructing a bridge in intramolecular. Both ends convert a molecular weight of polyester as what is a hydroxyl group and it is calculated from this hydroxyl value.

[0018]In a magnetic recording medium concerning this invention a magnetic paint will have good viscosity by making into the range of 10000 - 100000 a number average molecular weight of polyurethane resin used as a binding material. If a number average molecular weight of polyurethane resin becomes larger than this range viscosity of a magnetic paint will become high and handling characteristics as a paint will be poor.

[0019]As for this magnetic recording medium it is preferred that it is what polyurethane resin carries out 0.001 mmol/g-0.2 mmol/g content of the sulfonic acid alkali metal salt and carries out 0.001 mmol/g-0.1 mmol/g content of the carboxylic acid. A binding material will have good dispersibility by containing in polyurethane resin in the range mentioned above as sulfonic acid alkali metal salt and carboxylic acid. In being more than a range which a dispersion effect deteriorated on the other hand was mentioned above when less than a range which sulfonic acid alkali metal salt mentioned above viscosity of a binding material becomes high too much. If the viscosity of a binding material is too high handling will be bad thixotropy as a paint will become large and as a result it will degrade the coating nature of a magnetic paint.

[0020]In being more than a range which a dispersion effect deteriorated on the other hand was mentioned above on the other hand when less than a range which carboxylic acid mentioned above there is a possibility that carboxylic acid may hydrolyze a polyester component. That is a binding material will be poor [ long-term preservation stability ] by hydrolyzing a polyester component.

[0021]As for this magnetic recording medium it is preferred that a binding material carries out 1-20 weight-section content of the above-mentioned polyurethane resin by a magnetic body impalpable powder weight ratio. By containing in the range which the above-mentioned polyurethane resin mentioned above in a binding material it will have good endurance. When less than a range which polyurethane resin mentioned above an adhesive property over a nonmagnetic substrate of a magnetic paint will worsen and endurance will deteriorate. On the other hand when more than a range which polyurethane resin mentioned above adhesive strength of a magnetic paint will become large too much and a possibility of causing adhesion between magnetic recording media will arise.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter the suitable embodiment of the magnetic recording medium concerning this invention is described in detail.

[0023]The magnetic recording medium shown in this embodiment applies the magnetic paint which distributed the magnetic body fines, sheep and a binding material in the solvent at least on a nonmagnetic substrate.

[0024]In this magnetic recording medium a binding material consists of glycol which has the alicyclic skeleton shown mainly by \*\* 3 and dicarboxylic acid which mainly contains phthalic acid and a hydroxyl value contains and carries out the polyurethane resin which comprises a polyester component which is 10 - 200 KOH mg/g and diisocyanate. While sulfonic acid alkali metal salt and two sorts of polar groups of carboxylic acid are introduced at least it comes to make a number average molecular weight into 10000 - 100000 as for this polyurethane resin.

[0025]

[Formula 3]

[0026]The polyester component used for this polyurethane resin makes a subject the resin compound obtained when the glycol shown by phthalic acid and the \*\* type 3 as dicarboxylic acid carries out dehydration condensation by an esterification reaction. Generally the both ends of ester are used as a hydroxyl group and serve as a reactive site in the case of a next urethane-ized reaction.

[0027]As glycol which has this alicyclic skeleton It is 14- of cyclohexane and a 12-substitution product for example there are cyclohexane-14-dimethanol (it abbreviates to 14-CHDM hereafter.) cyclohexane-12-dimethanol (it abbreviates to 1 and 2-CHDM hereafter.) etc. There are a cis form and trans form in these by the position which replaced alkyl alcohol respectively. 1 and 3-substitution product has an expensive synthetic method from a difficult thing and is deficient in it to practicality.

[0028]Also in this 1 of cyclohexane and 4-substitution product can make Tg of polyurethane resin high as compared with other substitution products and the endurance of a magnetic recording medium has an effect. On the other hand since 1 and 2-substitution product serves as the form where the resin skeleton bent Tg becomes low but the viscosity of resin also tends to become low.

[0029]Here since a glycol component which has an alicyclic skeleton of this six membered ring has bad solubility to an organic solvent of a ketone system and a toluene system quantity contained in a polyester component is limited. For this reason as a glycol component which has an alicyclic skeleton of a six membered ring contained in a polyester component 0.8 mol or less is preferred to 1 mol of dicarboxylic acid components. Since its solubility over a ketone system organic solvent of a polyester component is bad when this glycol component is contained by a ratio of 0.8 mol or more a possibility that a next urethane-ized reaction will be checked produces it. If this glycol component is contained at 0.1 mol or less to 1 mol of dicarboxylic acid components characteristic sufficient as polyurethane resin will not be obtained.

[0030]In composition ratio when a phthalic acid ingredient is 1 mol from the above thing as a glycol component which has an alicyclic skeleton of a six membered ring 0.1-0.8 are preferred and are 0.3-0.6 more preferably. By \*\*\*\* and one side solubility worsens that Tg of polyurethane resin obtained is high and it is hard to be plasticized so that a ratio of this glycol component becomes high.

[0031]Since it mentioned above as a glycol component which constitutes a polyester component glycol which has an alicyclic skeleton of a six membered ring and the other glycol may be used together. As a glycol component combined with glycol which has an alicyclic skeleton of this six membered ring a publicly known thing can be used conventionally. For example ethylene glycol (it is hereafter called EG for short.) 1,3-propylene glycol. (it is hereafter called 1,3-PG for short.) -- 1,2-propylene glycol. (it is hereafter called 1,2-PG for short.) -- 1,4-butylene glycol. (it is hereafter called 1,4-BG for short.) -- 1,5-pentaneglycol. 1,6-hexane glycol (it is hereafter called 1 and 6-HG for short.) 3-methyl 1,5-pentaneglycol 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol Neopentyl glycol (it is hereafter called NPG for short.) 1,8-octaneglycol 1,9-nonanediol diethylene glycol cyclo \*\*\*\*\*- 1,4-diol Glycol trioletc. of cyclo \*\*\*\*\*- 1,4-dimethanoldimer acid diol trimethylolpropane (it is hereafter called TMP for short.) glycerin hexanetriol and others are mentioned.

[0032]As dicarboxylic acid which constitutes a polyester component a phthalate system is made into a subject and specifically phthalic acid derivative such as terephthalic acid (it is hereafter called TP for short.) isophthalic acid (it is hereafter called IP for short.) and alt. phthalic acid are mentioned. In addition to these phthalic acid derivatives dicarboxylic acids such as succinic acid adipic acid (it is hereafter called AA for short.) sebacic acid and azelaic acid these acid ester or an acid anhydride may be included for example.

[0033]This polyester component will contain phthalate which has the benzene ring in a molecule by containing a phthalic acid derivative which was mentioned above. For this reason a polyester component will have firm molecular structure as compared with a horse mackerel peat etc. Therefore that Tg becomes high and makes the endurance of this polyester component of a magnetic recording medium improve.

[0034]And those both ends are used as a hydroxyl group that hydroxyl value is made into 10 - 200 KOHmg/g and this polyester component is more preferably made into 50 - 200 KOHmg/g. Here a hydroxyl value of a polyester component is the total hydroxyl equivalent per unit weight as a unit expresses with the equivalent of KOH (potassium hydrate) and KOHmg/g is used.

[0035]Thereby if a hydroxyl value is made into 10 or less KOHmg/g a molecular weight will become high and a polyester component's own composition of a polyester component will become difficult. In this case even if it compounds a polyester component an introduction amount of a urethane group after urethane-izing will decrease. For this reason a network by a hydrogen bond between molecules decreases tough nature and strong cohesive force decreases and polyurethane resin using this polyester component is not preferred.

[0036]On the other hand if a hydroxyl value is made into 200 or more KOHmg/g as for a polyester component polyurethane resin tends to become hard and is not preferred. In order to choose suitably by a use and to raise heat resistance and cohesive energy a hydroxyl value of this polyester component has a higher hydroxyl value and it is desirable to use what has many points with a hardening agent constructing a bridge in intramolecular. Both ends convert a molecular weight of polyester as what is a hydroxyl group and it is calculated from this hydroxyl value.

[0037]Next polyurethane resin used for this invention is described.

[0038]This polyurethane resin is a resin compound which consists of an active hydrogen compound used as a raw material and diisocyanate. An active hydrogen compound used at this time consists of a polyester component of the

hydroxyl value 10 which consists of glycol which mainly has an alicyclic skeleton and dicarboxylic acid which mainly contains phthalic acid - 200 KOHmg/g and water or with a molecular weight of about 62 to 250 glycols mentioned above.

[0039] As concrete glycol which constitutes this active hydrogen compound Low molecule polyol quoted as a raw material of a polyester component mentioned above is used. Namely water, EG, 1,3-PG, 1,4-PG, butanediol. (it is hereafter called BG for short.) -- 1,5-pentaneglycol -- 1,6-hexanediol. (it is hereafter called HG for short.) -- 3-methyl-1,5-pentaneglycol. NPG, 1,8-octaneglycol, 1,9-nonanediol, diethylene glycol, ethylene oxide, propylene oxide, addition etc. of cyclohexane-1,4-diol, cyclohexane-1,4-dimethanol, dimer acid, diol, TMP, glycerin, hexanetriol, KUODO roll and bisphenol A are mentioned.

[0040] As a diisocyanate compound, for example 2,4-toluene diisocyanate. (it is hereafter called 2 and 4-TDI for short.) -- 2,6-toluene diisocyanate. (it is hereafter called 2,6-TDI for short.) -- the xylene 1 and 4-diisocyanate. The xylene 1,3-diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. (it is hereafter called MDI for short.) -- 2 and 4'-diphenylmethane diisocyanate. 4,4'-diphenyl ether diisocyanate, 2-nitrodiphenyl 4,4'-diisocyanate. The 2,2'-diphenylpropane-4,4'-diisocyanate, 3 and 3'-dimethyldiphenylmethane 4,4'-diisocyanate, 4,4'-diphenylpropane diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, the naphthylene 1,4-diisocyanate. Aromatic diisocyanates such as naphthylene-1,5-diisocyanate and 3,3'-dimethoxydiphenyl 4,4'-diisocyanate, tetramethylene diisocyanate -- it passes and as for a KISAMECHI range isocyanate (it is hereafter called HDI for short.), lysine diisocyanate etc. aliphatic series diisocyanate. Cycloaliphatic diisocyanates such as isophorone diisocyanate (it is hereafter called IPDI for short.), hydrogenation-ized tolylene diisocyanate, hydrogenation-ized xylenediisocyanate, hydrogenation-ized diphenylmethane diisocyanate and tetramethyl xylenediisocyanate etc. are mentioned.

[0041] On the other hand, this polyurethane resin contains sulfonic acid alkali metal salt and carboxylic acid as a polar group. These polar groups raise dispersibility in a magnetic paint by containing in polyurethane resin. Here, sulfonic acid sodium, potassium sulfonate etc. are mentioned as sulfonic acid alkali metal salt. As for this sulfonic acid alkali metal salt, it is preferred that the introduction amount is 0.001 - 0.2 mmol/g and it is more preferably made into 0.01 - 0.09 mmol/g. As for carboxylic acid, it is preferred that the introduction amount is 0.001 - 0.1 mmol/g and it is more preferably made into 0.01 - 0.05 mmol/g.

[0042] This polyurethane resin can make thixotropy of a magnetic paint good and can maintain the mothball stability of a magnetic paint while it raises the dispersibility of a magnetic paint by containing in the range which mentioned above sulfonic acid alkali metal salt and carboxylic acid as a polar group.

[0043] And when introducing into polyurethane resin a polar group which was mentioned above, a method of introducing at the time of polyester synthesis and a method of introducing into compounded polyester are typical. When a polar group is introduced at the time of polyester synthesis, a poorly soluble source of a polar group is used to a reactional solvent. On the other hand, a polar group is introduced by carrying out the demethanol reaction (ester exchange reaction) of the reactant high methyl ester derivative from carboxylic acid when introduced into compounded polyester. A polar group may be introduced with diol objectssuch as DMPA used as a chain elongation agent added by the system of reaction. When introducing a sulfonate as a polar group, specifically a polar group is introduced into polyester using a phthalic acid derivative.

[0044] Next, a synthesizing method of polyurethane resin of this invention is described.

[0045] A solution synthetic method to which an active hydrogen compound and diisocyanate which were mentioned above are made to react in arbitrary organic solvents as a synthesizing method of polyurethane resin and a solid synthetic method to which mix directly and an active hydrogen compound and diisocyanate are made to react without using an organic solvent are mentioned.

[0046] Concretely, by a solution synthetic method, an active hydrogen compound which has the glycol of a polyester component used as a raw material, water or the molecular weights 62-250 and a JISOSHIANETO compound are made to react in an organic solvent which dissolves these and polyurethane resin is obtained. In a solid synthetic method, a direct reaction is carried out by mixing an active hydrogen compound and a diisocyanate compound with an extruder, a cross machine etc. and polyurethane resin of a solid state is obtained.

[0047] In this embodiment, polyurethane resin, a diisocyanate component and active hydrogen compound componentssuch as a polyester component. A rate of equivalent ratio of an active hydrogen group in an active hydrogen compound component to an isocyanate group in a diisocyanate component is obtained by making it react on overactive hydrogen group conditions exceeding 1.0. Specifically, it is preferred that rates of equivalent ratio of an active hydrogen group in an active hydrogen compound component to an isocyanate group in a diisocyanate component are 1.0-2.0.

[0048] Thus, as for polyurethane resin, a precursor will be manufactured on overactive hydrogen group conditions. According to this, a precursor of polyurethane resin manufactured will contain only an active hydrogen group without an isocyanate group remaining. Thus, a precursor of polyurethane resin is not gelled by manufacturing a precursor of polyurethane resin. Although J.P. Flory, K. Hummel etc. are computed according to gelling theory, calculated theoretically, a compounding ratio which a concrete target mentioned above. Actually, it computes taking into consideration a reactant ratio of a reaction group contained in an active hydrogen compound and isocyanate each molecule taking an average functional group number of an isocyanate group accompanying polyisocyanate component content and an average functional group number of an active hydrogen compound component accompanying triol introduction etc. into consideration.

[0049] Thus, polyurethane resin can be manufactured in the state of a molten state and bulk by mixing and making a

\*\*\*\* ingredient which is the compounding ratio mentioned above with a solid synthetic method and which is not react.

[0050]Mix devices such as a reaction vessel to which what kind of device may be used as long as it can attain a reaction mentioned above as a reaction apparatus used at this time for example agitator equipment was attached a kneader one axis or a multi axial extrusion reaction machine are \*\*\*\*\*s. In these devices a metal catalyst and an amine system catalyst which are used regularly can also be added and used as a catalyst for advancing a reaction early.

[0051]Number average molecular weights are 10000-100000 number average molecular weights are 10000-70000 and number average molecular weights of polyurethane resin constituted as mentioned above are 20000-50000 more preferably. Since as for polyurethane resin solution viscosity of resin will become high if a number average molecular weight becomes large handling worsens.

[0052]Next a magnetic recording medium which makes polyurethane resin mentioned above a subject of a binding material is explained.

[0053]This magnetic recording medium forms a magnetic layer at least on a nonmagnetic substrate. In this magnetic recording medium a magnetic paint which distributed a ferromagnetic fine and a binding material in a solvent at least is applied on a nonmagnetic substrate and a magnetic layer is formed.

[0054]As a nonmagnetic substrate what is generally used for a magnetic recording medium can be used. For example polyester such as polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate. Polyolefin such as polyethylene and polypropylene cellulose triacetate Cellulose such as cellulose diacetate and cellulose acetate butyrate. Light alloy such as metal such as vinyl system resin such as polyvinyl chloride and a polyvinylidene chloride polycarbonate polyimide polyamidoimide other plastics aluminum and copper an aluminum alloy and a titanium alloy ceramic single crystal silicon etc. are mentioned.

[0055]What is generally used can be used for a magnetic paint which forms a magnetic layer. As ferromagnetic powder which constitutes this magnetic paint publicly known ferromagnetic materials such as a ferromagnetic alloy a barium ferrite a strontium ferrite etc. which use gamma-FeOx (x= 1.33-1.5) Co denaturation gamma-FeOx (x= 1.33-1.5) Fe nickel or Co as the main ingredients (not less than 75%) are mentioned. These ferromagnetic powder in addition to a predetermined atom aluminum Si S Sc Atom such as Ti V Cr Cu Y Mo Rh Pd Ag Sn Sb Te Ba nickel Ta W Re Au Hg Pb Bi La Ce P Mn Zn Co Sr and B may be contained.

[0056]In a magnetic recording medium concerning this invention particle metal powder is mentioned as more useful ferromagnetic powder. As for this particle metal powder it is preferred to be considered as sigma = 100 - 200 Am<sup>2</sup>/kg specific surface area 45-60 m<sup>2</sup>/g by a BET adsorption method the coercive force 90 - 200 kA/m.

[0057]A magnetic paint ferromagnetic powder mentioned above and a binding material mentioned above and is obtained dispersedly. At this time polyurethane resin mainly mentioned above is used as a binding material. An addition is made into one to 20 weight section by a ferromagnetic impalpable powder weight ratio and let this polyurethane resin be five to 15 weight section more preferably. When there is less polyurethane resin than this range an adhesive property over a nonmagnetic substrate of a magnetic paint is bad and endurance worsens. When there is more polyurethane resin than this range it becomes easy to generate evil by adhesion between magnetic recording media at the time of carrying out a mothball. For this reason it may be used combining a proper quantity of polyurethane resin mentioned above and resin with sufficient compatibility.

[0058]As other binding materials used for this magnetic paint all can use a publicly known material and it A polyvinyl chloride acetate copolymer A VCM/PVC acetic acid vinyl-vinyl alcohol copolymer a vinyl chloride vinylidene chloride copolymer A VCM/PVC acrylonitrile copolymer A VCM/PVC acetic acid vinyl-maleic acid copolymer An acrylic ester vinylidene chloride copolymer an acrylic acid ester acrylonitrile copolymer A methacrylic acid-vinylidene chloride copolymer a methacrylic acid ester styrene copolymer Thermoplastic polyurethane phenoxy resin polyvinyl fluoride a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer Butadiene Acrylonitrile an acrylonitrile butadiene methacrylic acid copolymer A polyvinyl butyral a cellulosic styrene butadiene copolymer A polyester component phenol resin an epoxy resin thermosetting polyurethane resin urea resin melamine resin alkylid resin urea-formaldehyde resins polyvinyl acetal resin or these mixtures are mentioned.

[0059]Especially as a binding material used together in order to give pliability polyurethane resin a polyester component an acrylonitrile butadiene copolymer etc. are preferred and in order to give rigidity a cellulosic phenol resin an epoxy resin etc. are preferred. A binding material may raise endurance or may make a suitable polar group introduce by making an isocyanate compound construct a bridge.

[0060]In a magnetic recording medium concerning this invention a binding material abrasive soap spray for preventing static electricity a rust-proofer and a solvent used for adjusting a magnetic paint may be used. In this magnetic recording medium each publicly known thing can be conventionally adapted about these things and it is not limited at all.

[0061]Here a layer (under coat) which uses as the main ingredients a publicly known binding material which was mentioned above may be provided between a nonmagnetic substrate and a magnetic layer for reasons of raising adhesive strength depending on the case.

[0062]In this magnetic recording medium carbon black may contain a magnetic layer. As this carbon black a publicly known thing can be used conventionally for example acetylene black furnace black etc. are mentioned.

[0063]As this carbon black 30-150 ml/100 g of DBP oil absorption is preferably set to 50-150 ml/100 g. Carbon black will be distributed in viscosity with a good magnetic paint for a short time at a \*\* sake if DBP oil absorption is carried out within the limits of this. 5-150 nm of mean particle diameter shall be 15-50 nm preferably and 40-300 m<sup>2</sup>/g and a thing which it comes to make into 100-250 m<sup>2</sup>/g preferably are preferred for carbon black for specific surface area by a

BET adsorption method. If specific surface area according [ carbon black ] to mean particle diameter and a BET adsorption method is carried out within the limits of this the good surface nature of particles will be maintained and dispersibility will become good.

[0064] As carbon black which fulfills the above conditions as a concrete trade name is colon BIAN carbon company make RA 1 Ben (RAVEN) 1250 (particle diameter of 23 nm). BET value  $135.0\text{m}^2/\text{g}$  58.0 ml of DBP oil absorption/100 g 1255 (particle diameter [ of 23 nm ] and BET value  $125.0\text{m}^2/\text{g}$  58.0 ml of DBP oil absorption/100 g) 1020 (particle diameter [ of 27 nm ] and BET value  $95.0\text{m}^2/\text{g}$  60.0 ml of DBP oil absorption/100 g) 1080 (particle diameter [ of 28 nm ] and BET value  $78.0\text{m}^2/\text{g}$  65.0 ml of DBP oil absorption/100 g) Rahaeng 1035 Rahaeng 1040 Rahaeng 1060 Rahaeng 3300 Rahaeng 450 and Rahaeng 780 grade are mentioned. Or it is usable also in KONDAKU tech (CONDUCTEX) SC (particle diameter [ of 20 nm ] and BET value  $220.0\text{m}^2/\text{g}$  115.0 ml of DBP oil absorption/100 g). #80 by an Asahi carbon company (particle diameter [ of 23 nm ] and BET value  $117.0\text{m}^2/\text{g}$ ) 113.0 ml of DBP oil absorption/100 g Mitsubishi Kasei #22B (particle diameter of 40 nm) BET value  $5.0\text{m}^2/\text{g}$  131.0 ml of DBP oil absorption/100 g #20B (particle diameter [ of 40 nm ] and BET value  $56.0\text{m}^2/\text{g}$  115.0 ml of DBP oil absorption/100 g) Black PARUZU (BLACK PEARLS) by Cabot Corp. L (particle diameter of 24 nm) BET value  $250.0\text{m}^2/\text{g}$  60.0 ml of DBP oil absorption/100 g Black PARUZU 800 (particle diameter [ of 17.0 nm ] and BET value  $240.0\text{m}^2/\text{g}$  75.0 ml of DBP oil absorption/100 g) black PARUZU 1000 black PARUZU 1100 black PARUZU 700 and black PARUZU 905 grade may be sufficient.

[0065] In a magnetic recording medium concerning this invention a nonmagnetic back coat layer may be provided in a field opposite to a field in which a magnetic layer of a nonmagnetic substrate is formed. As a back coat layer a publicly known thing can be used conventionally and the depth size shall be 0.1-2.0 micrometers and shall be 0.3-1.0 micrometer preferably.

[0066] In a magnetic recording medium concerning this invention a publicly known thing can be conventionally used as lubricant. As lubricant for example higher-fatty-acid ester silicone oil Fatty acid denaturation silicone fluorine content silicone ether fluorine system lubricant Polyolefine polyglycol alkyl phosphoric ester its metal salt Amine system lubricants such as a polyphenyl ether fluorination alkyl ether alkyl carboxylic acid amine salt and fluorination alkyl carboxylic acid amine salt alcohols (it may branch although an unsaturation is included respectively.) of the carbon numbers 12-24 higher fatty acid of the carbon numbers 12-24 etc. are mentioned.

[0067] As higher-fatty-acid ester used as lubricant it is the high-class fat ester species (it may branch although an unsaturation is included respectively.) of the carbon numbers 12-32. For example lauric acid myristic acid palmitic acid stearic acid isostearic acid arachin acid oleic acid EICO acid lauric acid Methyl esters such as HEBEN acid linolic acid and Reno Reign acid ethyl ester propyl ester isopropyl ester butyl ester pentyl ester hexyl ester heptyl ester octyl ester etc. are mentioned. As a concrete compound name there are butyl stearate stearic acid pentyl stearic acid heptyl stearic acid octyl stearic acid isooctyl stearic acid butoxyethyl myristic acid octyl myristic acid isooctyl palmitic acid butyl etc. Lubricant may mix two or more lubricant and may be used.

[0068] In a magnetic recording medium concerning this invention a publicly known thing can be conventionally used as abrasive soap further again. As this abrasive soap for example alpha-alumina beta-alumina fused alumina Silicon carbide chrome oxide cerium oxide alpha-iron oxide corundum diamond quartz rock garnet silicon nitride boron nitride carbonization molybdenum boron carbide tungsten carbide titanium oxide etc. are mentioned. using these abrasive soap as the main ingredients in this magnetic recording medium -- a with a Mohs hardness [ of six or more ] publicly known material -- it can be used being able to be independent or combining.

[0069] Although 0.01-2 micrometers is preferred as for mean particle diameter of these abrasive soap abrasive soap in which mean particle diameter differs if needed can be combined or independent abrasive soap can also extend particle size distribution and it can be used.

[0070] A publicly known thing can be conventionally used for a magnetic recording medium concerning this invention as a spray for preventing static electricity further again. As this spray for preventing static electricity a natural surface-active agent a nonionic surface-active agent a cationic surface-active agent etc. other than carbon black mentioned above are mentioned.

[0071] A publicly known thing can be conventionally used for a magnetic recording medium concerning this invention as a coupling agent further again. As this coupling agent a silane coupling agent a titanate system coupling agent an aluminate coupling agent etc. are \*\*\*\*\*s. Hereto 100 copies of magnetic layer weight 0.05-10.00 copies of a coupling agent are preferred and it is more preferably made into 0.1-5.00 copies.

[0072] As a silane coupling agent gamma-meta-KURIROKISHIPURI pill trimethoxysilane Vinyl silane compoundssuch as vinyltriethoxysilane beta-(34-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane Epoxysilane compoundssuch as gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane Mercapto silane compoundssuch as amino silane compoundssuch as gamma-aminopropyl triethoxysilane and a N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl di MEKISHI silane and gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane etc. are mentioned. As a titanate system coupling agent tetra-n-butoxytitanium Tetraisopropoxy titanium screw [ 2 1 [(2-aminoethyl) amino] ethano rate ] and [ 2 1 [(2 1 aminoethyl) amino] ethano rate 0 ] (2-propano rate) titanium Tris (isooctadecanoate 0) (2-propano rate) titanium Bis (ditridecyl phosphite 0") tetrakis (2-propano rate) dihydro ZENCHITANETO Bis (dioctyl phosphite 0") tetrakis (2 1 propano rate) dihydro ZENCHITANETO Tris (dioctyl phosphite 0") (2-propano rate) titanium a screw (dioctyl phosphite 0" -- [ 0' [ 12-ethane diolate (2-)-0 ] ] titanium.) Tris (dodecylbenzene sulfonate 0) (2-propano rate) titanium They are mentioned by tetrakis [ 2 and 2 1 screw [(2-propenyloxy) methyl]-1-butano rate titanate etc. and as goods The PUREN act KR TTS



by Ajinomoto Co. Inc. KR 46BKR 55KR 41BKR 38SKR 138SKR 238S338XKR 12KR 44KR 9SA and KR 34S grade are mentioned.

[0073] As an aluminate coupling agent acetoxyl aluminum JIISOPUROPIRETO etc. are mentioned and PUREN act AL-M by Ajinomoto Co. Inc. etc. are mentioned as goods.

[0074] As a device which kneads a magnetic paint and is distributed each can use a publicly known device. For example a roll mill ball mill sand mill TRON mill high-speed stone mill basket mill DISUPA a homomixer a kneader a continuation kneader an extruder a homogenizer an ultrasonic dispersion machine etc. can be used.

[0075] When applying a magnetic paint on a nonmagnetic substrate under coat such as an adhesive layer may be formed on a nonmagnetic substrate or corona discharge treatment electron-beam irradiation processing etc. may be pretreated on a nonmagnetic substrate.

[0076] As a coater of a magnetic paint an air doctor coat braid coat Coaters such as a rod coat an extrusion coat an air knife coat a squeeze coat an impregnating coat a reverse roll coat a photogravure coat a transfer roll coat and a cast coat can be mentioned. As a coater devices other than these can also be used further it may extrude in order to carry out simultaneous multistage spreading and a coat may be used.

[0077] With a magnetic recording medium concerning this invention in order to give solvent resistance more hardening agent such as a with an average functional group numbers of two or more isocyanate hardening agent may also be included further again. As this hardening agent polyol adduct of a polymeric object of polyisocyanate or polyisocyanate is mentioned.

[0078] A magnetic recording medium is excellent in heat resistance or endurance when an isocyanurate group is introduced as a hardening agent. Here when an isocyanurate group of a rate of a constant ratio and/or other isocyanate polymers are included in a polyisocyanate compound molecule as a hardening agent a turning point of a grade which is not arrived at can be introduced into gelling into polyurethane resin.

[0079] As a hardening agent aromatic polyisocyanate and aliphatic series polyisocyanate are mentioned and an adduct of these and an active hydrogen compound is preferred. As aromatic polyisocyanate toluene diisocyanate (it is hereafter called TDI for short.) -- 1 and 3-xylene diisocyanate, 1,4-xylene diisocyanate 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (it is hereafter called MDI for short.) p-phenyl diisocyanate m-phenyl diisocyanate 1,5-naphthyl diisocyanate etc. can be mentioned. As aliphatic series polyisocyanate hexamethylene diisocyanate (it is hereafter called HDI for short.) -- dicyclohexylmethane diisocyanate cyclohexane diisocyanate isophorone diisocyanate (it is hereafter called IPDI for short.) etc. can be mentioned. As an active hydrogen compound which forms these and an adduct ethylene glycol 1,4-butanediol 1,3-butanediol neopentyl glycol diethylene glycol trimethylolpropane glycerine etc. are mentioned and those average molecular weights of a thing of the range of 100-5000 are preferred.

[0080] As an addition of this hardening agent in a weight ratio to resin contained in a binding material zero copy - 20 copies are common and are 0-10 copies preferably. Here a theory top is the hardening agent weight used as active hydrogen in a polyurethane resin composition (or adhesive resin composition) and the amount of isocyanates of the equivalent and serves as sufficient addition. However on actual manufacture in order that an isocyanate of a hardening agent component may react with moisture etc. the amount of isocyanates of active hydrogen and the equivalent is insufficient in many cases and it is effective to add a hardening agent of 10% - 50% excessive amount from the active hydrogen equivalent for this reason.

[0081] When a hardening agent which consists of polyisocyanates is used a stronger adhesive property is acquired after coating a magnetic paint by promoting a hardening reaction at temperature of 40 °C - 80 °C for several hours.

[0082]

[Example] Here the magnetic recording medium (Example 1 thru/or Example 15) concerning this invention which was actually mentioned above was manufactured and the performance was evaluated.

[0083] <composition of polyurethane resin> -- first it mixed in the container with an agitator a thermometer and a N<sub>2</sub> seal pipe at a rate of 5 mol of isophthalic acid 5 mol of terephthalic acid 15 mol (Sis transformer mixture) of 4-CHDM(s) and 5 mol of NPG(s) and dissolved in it at 200 °C. Catalyst amount addition of the dibutyl tin dichloride was carried out and the polyester component was compounded by carrying out dehydration under a nitrogen atmosphere. At this time that hydroxyl value was made into 56 KOH mg/g and the polyester component was formed.

[0084] Next it was made to dissolve into the solvent set to methyl-ethyl-ketone/toluene = 1/1 so that NPG which serves as a chain elongation agent to 1 mol of polyester components formed as mentioned above with a container with an agitator a thermometer and a N<sub>2</sub> seal pipe may be 1 mol. At this time the solid content which consists of a polyester component and a chain elongation agent dissolved so that it might become 60 % of the weight into a solvent.

[0085] To this specified quantity addition of MDI is carried out so that an R value (OH mol / NCO mol) may be set to 0.95 and it continued stirring at 70 °C for 24 hours. After the end of stirring it diluted so that solid content might be 30 % of the weight with the solvent set to methyl-ethyl-ketone/toluene = 1/1 and the polyurethane resin 1 was compounded.

[0086] At this time as shown in Table 1 thru/or 7 the presentation of a polyester component the amount of polyester component setc. were changed and various polyurethane resin (the polyurethane resin 2 - polyurethane resin 27) was compounded.

[0087]

[Table 1]



[0088]  
[Table 2]

[0089]  
[Table 3]

[0090]  
[Table 4]

[0091]  
[Table 5]

[0092]  
[Table 6]

[0093]  
[Table 7]

[0094]In these Table 1 thru/or 7the number average molecular weight of polyurethane resinPolyurethane resin was dissolved 0.1% of the weight by THF (tetrahydrofuran)polystyrene reduced molecular weight was measured by the gel filtration chromatographyand a number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) were measured.

[0095]The result evaluated about the plasticity of the obtained polyurethane resin was also described in these Table 1 thru/or 7. The degree of the fall of the glass transition point (hereafter referred to as Tg.) of polyurethane resin estimated this plasticity by adding butyl stearate.

[0096]After specifically adding the butyl stearate of zero copy and five copies to the obtained polyurethane resin and applying on a release paper at about 30-50-micron thicknessit dried at 120 \*\* after that at 60 \*\* for 2 hours for 1 hourand the clear film was created. Each clear film was measured with the dynamic-viscoelasticity-measurement machine made from ORIENTEC (RHEOVIBRONMODEL RHEO-2000) by 35 Hz of test frequenciesand the heating rate of 2.0 \*\* / minand Tg was calculated. The following standards estimated the degree of the fall of Tg by having added five copies of butyl stearatespolyurethane resin was plasticizedand it compared easy.

[0097]O; change of Tg is a less than 5 \*\* thing.

[0098]Change of \*\*;Tg is a thing below not less than 5 \*\* and 20 \*\*.

[0099]Change of x;Tg is a not less than 20 \*\* thing.

[0100]The magnetic recording medium was created using each polyurethane resin compounded as <creation of magnetic recording medium> \*\*\*\* of was done.

[0101]Firstafter kneading a magnetic paint presentation as shown below by a continuation kneaderit was made to distribute using a sand millfour weight sections and a myristic acid 1 weight section were added for polyisocyanateand it \*\*\*\*(ed) with the filter which has an average caliber of 1 micrometerand was considered as the magnetic paint.

[0102]

Magnetic paint presentation metal magnetic powder 100 weight sections ( $\sigma = 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,  $56 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $H_c = 127 \text{ kA/m}$ ) VCM/PVC system copolymer (MR-110 by Nippon Zeon Co.Ltd.). 20 weight-section polyurethane resin 25 weight-section carbon black (BP-L by Cabot Corp.) The amount part alumina of duplexs (AKP-30 by Sumitomo Chemical Co.Ltd.) 5 weight-section butyl stearate 1 weight section methyl ethyl ketone 80 weight-section methyl isobutyl ketone . 80 weight-section toluene Thickness applied 80 weight sectionsnext the obtained magnetic paint to the polyethylene terephthalate film which is a nonmagnetic substrate which shall be 10 micrometers so that it might become a depth size of 3.0 micrometers with a die coat. And after carrying out the cure of this the magnetic recording medium which judges to 1/2-inch widthand serves as videotape was created.

[0103]<Quality assessment> Evaluation of dispersibilitythe static magnetism characteristicstill durabilityand a magnetic parametric performance was performed to the magnetic recording medium obtained as mentioned above.

[0104]About dispersibility dispersibilityit evaluated by measuring the degree of brilliancy of a spreading side. The degree of brilliancy measured the degree of brilliancy (gross) of the spreading side with the degree of incidence of 45 degrees by Nippon Denshoku Industries nature digital deflection glossmeter VG-1Dafter applying and drying the magnetic paint on the polyethylene terephthalate film (14 micrometers in thickness). The valuation basis of the degree of brilliancy was performed as follows.

[0105]

O; degree of brilliancy More than 180%\*\*; degree of brilliancy Not less than 150%less than [ 180% ] x; degree of brilliancy About the static magnetism characteristic static magnetism characteristicless than 150%The magnetic recording medium of the created tape shape was measured under the conditions of 20 \*\* and 50%RH using the Toei IndustryInc. make and a room temperature super-altitude type vibrating sample magnetometer (VSM-P10-15auto). [0106]Still durability still durability was evaluated in accordance with the following valuation basesafter performing still playback for 120 minutes under the conditions of 20 \*\* and 50%RH using beta cam VTR (the Sony Corp. maketrade name BVW-75).

[0107]O; what the loading of a head does not haveeither and ran the whole distance for 120 minutes.

[0108]What loading generated on the head although it ran the whole distance for \*\*; 120 minutes.

[0109]x; what can check a crack to a tape side visually.

[0110]a magnetic parametric performance magnetic parametric performance -- digital betacam VTR (the Sony Corp. make.) The output of the magnetic recording medium which sets a test frequency to 32 MHzand does not contain polyurethane resin as a binding material using trade name DVW-500but contains only a VCM/PVC system copolymer as a binding material was 0 dBand output difference was measured.

[0111]The evaluation result of a presentation and dispersibility of the binding material of a magnetic recording mediumthe static magnetism characteristicstill durabilityand a magnetic parametric performance is shown in Table 8 thru/or 14.

[0112]

[Table 8]

[0113]

[Table 9]

[0114]

[Table 10]

[0115]

[Table 11]

[0116]

[Table 12]

[0117]

[Table 13]

[0118]

[Table 14]

[0119]As mentioned abovesince it comprises dicarboxylic acid which makes phthalic acid with a subject the glycol which makes a subject the cyclohexane skeleton which is the alicycle fellows of six membered-rings as showed in \*\* 3 formulathe polyester component is hard to be plasticized so that clearly from Table 1 thru/or 7.

[0120]If the polyester component specifically shown in the polyester componentthe resin 23or the resin 25 shown in the resin 1 thru/or the resin 7 is comparedWhen the glycol which makes a subject the cyclohexane skeleton which is the alicycle fellows of six membered-rings as showed in \*\* 3 formula is usedit turns out that it becomes that by which a polyester component cannot be plasticized easily. When the polyester component shown in the polyester componentthe resin 26and the resin 27 which were shown in the resin 1 thru/or the resin 7 was compared and phthalic acid is made into a subject as dicarboxylic acidit turns out that it becomes that by which a polyester component cannot be plasticized easily.

[0121]It turns out that a polyester component has good plasticity if the hydroxyl value introduced is made into 10 - 200 KOHmg/g so that clearly [ the resin 8 thru/or the resin 11 ]. Since the hydroxyl value is made into 8 KOHmg/ga polyester component's own composition is difficult for the polyester component shown in the resin 8and it is not suitable as a raw material of polyurethane resin. On the other handsince the hydroxyl value is made into 210 KOHmg/gthe polyester component shown in the resin 11 is what has the bad characteristic as a magnetic recording mediumas shown in Table 6.

It is not suitable as a raw material of polyurethane resin.

[0122] Since the glycol component is 1 mol to 1 mol of dicarboxylic acid components, the polyester component shown in the resin 21 is what has bad solubility to the organic solvent. For this reason, this polyester component is not suitable as a raw material of polyurethane resin. If a glycol component shall be 0.8 mol or less to 1 mol of dicarboxylic acid components, the solubility of a polyester component over an organic solvent will improve and it will become what was suitable as a raw material of polyurethane resin from this.

[0123] On the other hand, when polyurethane resin is created using the polyethylene resin shown in the resin 1 thru/or the resin 7, the resin 9, the resin 10, and the resin 12, it shows a result good as a binding material of a magnetic recording medium, so that clearly from Table 8 thru/or 14. That is, it was hard to be plasticized in the polyethylene resin shown in the resin 1 thru/or the resin 27, and the thing with the polar group of the specified quantity showed the result good as a binding material of a magnetic recording medium.

[0124] As for the addition of polyurethane resin, although the weight ratio to magnetic powder may be 20 or more weight sections, it is preferred to be considered as one to 20 weight sections, so that clearly from Example 1 thru/or Example 5.

[0125] If the molecular weight is set to 10000-100000, polyurethane resin is preferred as a binding material, so that clearly from Example 14, the comparative example 3, and the comparative example 4. On the other hand, when that molecular weight of polyurethane resin is outside this range, plasticization is hard to be carried out, but the characteristic as a magnetic recording medium will deteriorate.

[0126] Polyurethane resin becomes what was suitable as a binding material by carrying out specified quantity content of sulfonic acid alkali metal salt and the carboxylic acid, so that clearly from Example 1, the comparative example 5, or the comparative example 10. On the other hand, when polyurethane resin does not contain at least one sort in these sulfonic acid alkali metal salt and carboxylic acid, or when the content of these sulfonic acid alkali metal salt and carboxylic acid is not the specified quantity, plasticization is hard to be carried out, but if used as a binding material, the various characteristics of a magnetic recording medium will be degraded.

[0127] No matter what thing the resin added as a binding material in addition to polyurethane resin may be, it does not influence the characteristic as a magnetic recording medium further again, so that clearly from Example 15, the comparative example 17, and the comparative example 18.

[0128]

[Effect of the Invention] The magnetic recording medium concerning this invention can improve improved efficiency, such as a magnetic parametric performance and endurance, by using the polyurethane resin which uses as a raw material the polyethylene resin formed from the dicarboxylic acid which carries out the specific glycol which has an alicyclic skeleton and phthalic acid with a subject as a binding material. Thereby, a magnetic recording medium is provided as what can respond to a high-density digital recording.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149529

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 5/702

G 1 1 B 5/702

C 0 9 D 5/23

C 0 9 D 5/23

175/06

175/06

// C 0 8 G 18/42

C 0 8 G 18/42

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-306786

(22) 出願日 平成8年(1996)11月18日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 篤

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 高橋 和宏

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁気記録媒体の電磁変換特性及び耐久性等の諸性能が向上された磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 磁気記録媒体を構成する結合剤が、主として脂環式骨格を有するグリコール及び主としてフタル酸を含有するジカルボン酸からなり水酸基価が10~200 KOHmg/gであるポリエステル成分とジイソシアネートとから構成されるポリウレタン樹脂を含有し、このポリウレタン樹脂が、少なくともスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸の2種の極性基が導入されるとともに数平均分子量が10000~100000であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

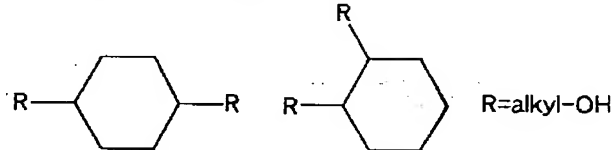
【請求項1】 非磁性支持体上に、少なくとも磁性粉末と結合剤とを溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布してなる磁気記録媒体において、

上記結合剤は、主として化1で示した脂環式骨格を有するグリコール及び主としてフタル酸を含有するジカルボン酸からなり水酸基価が10～200KOHmg/gで

あるポリエステル成分とジイソシアネートとから構成されるポリウレタン樹脂を含有し、

このポリウレタン樹脂は、少なくともスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸の2種の極性基が導入されるとともに数平均分子量が10000～100000であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【化1】



【請求項2】 上記スルホン酸アルカリ金属塩は、0.001mmol/g～0.2mmol/gとされ、上記カルボン酸は、0.001mmol/g～0.1mmol/gとされることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 上記ポリウレタン樹脂は、上記結合剤中に磁性粉末重量比で1～20重量部含有されることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビデオテープ、オーディオテープ、フロッピーディスク、コンピュータ用データストレージテープ等に使用される磁気記録媒体に関し、特に、電磁変換特性並びに耐久性の向上が図られた磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ハイビジョンVTRやデジタルVTRに代表される記録再生装置の高性能化に伴い、これらに用いられる磁気記録媒体の特性向上が求められている。このため、塗布型より高出力な電磁変換特性が得られる、蒸着型の磁気記録媒体の開発が盛んに行われている。

【0003】しかしながら、蒸着型の磁気記録媒体では、鉄、コバルト、ニッケルといった磁性金属を非磁性支持体上に真空中で蒸着して磁性層を形成することから、その磁性層の表面エネルギーが高く、摩擦等から生ずる耐久性の劣化が問題となっている。また、この蒸着型の磁気記録媒体は、蒸着工程において、真空装置や金属を蒸気にするためのレーザーなど装置として複雑で、高価なものが必要であり、また、生産性も塗布型の磁気記録媒体と比較して悪い。

【0004】このため、塗布型の磁気記録媒体において、開発が盛んに検討され、高性能化が進められてき

た。近年では、磁気記録媒体の高密度大容量化を目指して、より記録波長の短波長化が進んでいることから、使用される磁性粉のサイズも微粒子化されている。

【0005】このような状況の中で、これら高性能微粒子磁性粉を十分に分散させる上で重要な課題となる技術として、分散性と耐久性とを兼ね備えた結合剤の開発が待たれている。

【0006】従来、結合剤として一般的に用いられている樹脂としては、塩化ビニル系共重合体、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂（特開平2-5319777号公報）、フェノキシ樹脂、ポリアセタール樹脂（特開平2-5329318号公報）等が挙げられる。磁気記録媒体では、これらの結合剤を単独、または混合して使用している。

【0007】これらの樹脂の中でも、ポリウレタン樹脂は、比較的良好な物性を有し、各種の官能基の導入が可能であることから、これまで数多くの検討がなされてきた。例えば、ポリウレタン樹脂は、特開平2-7235044号公報に記載されているように、二級アミンが極性基として導入されることにより優れた電磁変換特性を有する結合剤として使用されている。しかしながら、高性能な磁気記録媒体に使用されるポリウレタン樹脂は、要求されるテープ特性により、各種の極性基や、分子量、並びにガラス転移点温度（Tg）を選択することが重要となる。さらに、磁性塗料として用いられる他の結合剤によっては、うまく混ざり合わないものもある。このため、高性能な磁気記録媒体を得るためには、各種の樹脂成分との溶解性を改善し、かつ、低粘度、高固形分散を可能とする結合剤が必要となる。

【0008】一方、結合剤成分以外にテープに添加される高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル誘導体、または高級脂肪酸塩等の潤滑剤等は、結合剤を可塑化することにより、磁気記録媒体の耐久性に悪影響を与えることも知ら

れている。潤滑剤等による結合剤の可塑化の度合いは、結合剤と潤滑剤等との相溶性をよくする程、可塑化されやすくなる傾向がある。また、結合剤は、トルエンに対する溶解性を表す指数であるトルエントレランスが大きい程、可塑化されやすい傾向がある。

【0009】このように、結合剤は、潤滑剤との相溶性がよいために、潤滑剤が磁気記録媒体表面に出にくくさせてしまう。このことから、このような磁気記録媒体は、スチル特性等の耐久性が悪化する現象も見られる。

【0010】したがって、結合剤としては、磁気記録媒体の耐久性を維持したままで電磁変換特性の向上をさせるため、高い分散性と可塑化されないことが必須となっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の磁気記録媒体においては、上述したような特性を有する結合剤を用いたものはなく、必ずしも十分に電磁変換特性及び耐久性が向上したものとなっていなかった。

【0012】本発明は、このような実状に鑑みて提案されたものであり、ビデオテープやオーディオテープ、コンピューターテープ等の磁気記録媒体の電磁変換特性及び耐久性等の諸性能が向上された磁気記録媒体を提供す

ることを目的としてなされたものである。

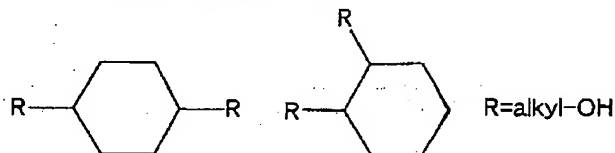
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述した従来の磁気記録媒体の問題点を鋭意検討した結果、脂環式骨格を有するポリエステル成分を原料とするポリウレタン樹脂を結合剤として使用することにより、結合剤が可塑化されることなく良好な分散性を有するようになるという知見を得るに至った。

【0014】すなわち、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、少なくとも磁性粉末と結合剤とを溶剤中に分散してなる磁性塗料を塗布してなるものであり、結合剤が、主として化2で示した脂環式骨格を有するグリコール及び主としてフタル酸を含有するジカルボン酸からなり水酸基価が10～200KOHmg/gであるポリエステル成分とジイソシアネートとから構成されるポリウレタン樹脂を含有し、このポリウレタン樹脂が、少なくともスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸の2種の極性基が導入されるとともに数平均分子量が10000～100000であることを特徴とする。

【0015】

【化2】



【0016】以上のように構成された本発明に係る磁気記録媒体は、磁性塗料中に結合剤として、脂環式骨格を有し可塑化され難く良好な分散性を示すポリウレタン樹脂を含有するものである。化2に示したグリコールを含有するポリエステル成分は、六員環の脂環式化合物であるシクロヘキサン骨格を有し、結合剤として用いられるポリウレタン樹脂の原料となっている。この六員環の脂環式化合物であるシクロヘキサン骨格とは、熱力学的に安定な椅子型（チェア型）及び立体障害により船型（ボート型）、ねじれ船型（ツイストボート型）等のように特定の形状で安定することから、立体的に強固な骨格である。また、六員環の脂環族であるシクロヘキサン骨格は、エーテル結合やエステル結合などと比較して、炭素-炭素の結合のみを含有してなることから、化学的にも安定である。このように立体的に強固な構造をしていることから、シクロヘキサン骨格を有するポリエステル成分は、一般にそのガラス転移点温度（Tg）が高くなり、硬いものとなる。したがって、磁気記録媒体は、結合剤としてこのようなポリエステル成分を用いたポリ

ウレタン樹脂を含有することにより電磁変換特性及び耐久性等が向上したものとなる。

【0017】また、上述したポリエステル成分の水酸基価は、単位重量当たりの総水酸基当量で、単位としてはKOH（水酸化カリウム）の当量で表し、KOHmg/gを用いる。上述したポリエステル成分は、その水酸基価が上述した範囲内とされることが必要である。ポリエステル成分の水酸基をこの範囲より少なくすると、ポリエステル成分の分子量を高くすることとなり、ポリエステル成分自身の合成が困難になる。また、ポリエステル成分を合成したとしても、ウレタン化後のウレタン基の導入量が減少してしまう。このため、ポリウレタン樹脂は、分子間の水素結合によるネットワークが少なくなり、強靱性や強い凝集力が減少し好ましくない。これに対して、ポリエステル成分の水酸基をこの範囲より多くすると、ポリウレタン樹脂は脆くなる傾向があり好ましくない。このポリエステル成分の水酸基価は、用途により適当に選択する必要があり、耐熱性や凝集エネルギーを高めるには、より水酸基価が高く、分子内に硬化剤と

の架橋点を多く有するものを用いることが望ましい。なお、ポリエステルは、両末端が水酸基であるものとして換算して、この水酸基価より求められる。

【0018】さらに、本発明に係る磁気記録媒体において、結合剤として用いられるポリウレタン樹脂の数平均分子量は、10000～100000の範囲とされることにより磁性塗料が良好な粘度を有することとなる。ポリウレタン樹脂の数平均分子量がこの範囲よりも大きくなると、磁性塗料の粘度が高くなってしまい、塗料としてのハンドリング特性が不良となってしまう。

【0019】また、この磁気記録媒体は、ポリウレタン樹脂がスルホン酸アルカリ金属塩を0.001mmol/g～0.2mmol/g含有し、カルボン酸を0.001mmol/g～0.1mmol/g含有するものであることが好ましい。スルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸として、上述した範囲でポリウレタン樹脂中に含有されることにより、結合剤が良好な分散性を有することとなる。スルホン酸アルカリ金属塩が上述した範囲より少ない場合には、分散効果が劣化してしまい、これに対して、上述した範囲より多い場合には、結合剤の粘度が高くなりすぎる。結合剤は、その粘度が高すぎると、ハンドリングが悪く、塗料としてのチキソ性が大きくなってしまい、その結果、磁性塗料のコートニング性を劣化させてしまう。

【0020】一方、カルボン酸が上述した範囲より少ない場合には、分散効果が劣化してしまい、これに対して、上述した範囲より多い場合には、カルボン酸がポリエステル成分を加水分解する虞れがある。すなわち、結合剤は、ポリエステル成分が加水分解されることにより

長期の保存安定性が不良となってしまう。

【0021】さらに、この磁気記録媒体は、結合剤が上記ポリウレタン樹脂を磁性体微粉末重量比で1～20重量部含有することが好ましい。結合剤中に上記ポリウレタン樹脂が上述した範囲で含有されることにより、良好な耐久性を有することとなる。ポリウレタン樹脂が上述した範囲より少ない場合には、磁性塗料の非磁性支持体に対する接着性が悪くなり、耐久性が劣化してしまう。これに対して、ポリウレタン樹脂が上述した範囲より多い場合には、磁性塗料の接着力が大きくなりすぎてしまい、磁気記録媒体間で接着を起こす虞れが生じてしまう。

#### 【0022】

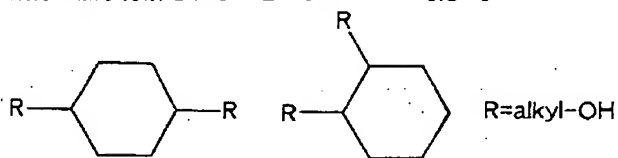
【発明の実施の形態】以下、本発明に係る磁気記録媒体の好適な実施の形態を詳細に説明する。

【0023】本実施の形態に示す磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、少なくとも磁性体微粉末と結合剤とを溶剤中に分散した磁性塗料を塗布してなるものである。

【0024】この磁気記録媒体において、結合剤は、主として化3で示した脂環式骨格を有するグリコール及び主としてフタル酸を含有するジカルボン酸からなり水酸基価が10～200KOHmg/gであるポリエステル成分とジイソシアネートとから構成されるポリウレタン樹脂を含有する。このポリウレタン樹脂は、少なくともスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸の2種の極性基が導入されるとともに数平均分子量が10000～100000とされてなる。

#### 【0025】

#### 【化3】



【0026】このポリウレタン樹脂に用いられるポリエステル成分は、ジカルボン酸としてフタル酸と化式3で示したグリコールとがエステル化反応により脱水縮合することにより得られる樹脂化合物を主体とするものである。一般的には、エステルの両末端は水酸基とされ、後のウレタン化反応の際の反応点となる。

【0027】この脂環式骨格を有するグリコールとしては、シクロヘキサンの1, 4-、1, 2-置換体であり、例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール（以下、1, 4-CHDMと省略する。）、シクロヘキサン-1, 2-ジメタノール（以下、1, 2-CHDM

と省略する。）等がある。これらには、アルキルアルコールを置換した位置により、それぞれシス型とトランス型がある。また、1, 3-置換体は、合成法が困難であることから高価であり、実用性に乏しい。

【0028】この中でも、シクロヘキサンの1, 4-置換体は、その他の置換体と比較してポリウレタン樹脂のTgを高くすることができ、磁気記録媒体の耐久性に効果がある。一方、1, 2-置換体は、樹脂骨格が折れ曲がった形となることから、Tgは低くなるが、樹脂の粘度も低くなる傾向がある。

【0029】ここで、この六員環の脂環式骨格を有する



グリコール成分は、ケトン系及びトルエン系の有機溶媒に対して溶解性が悪いことから、ポリエステル成分中に含有される量が限定される。このため、ポリエステル成分に含有される六員環の脂環式骨格を有するグリコール成分としては、ジカルボン酸成分1モルに対して、0.8モル以下が好ましい。このグリコール成分は、0.8モル以上の比率で含有されると、ポリエステル成分のケトン系有機溶媒に対する溶解性が悪いため、後のウレタン化反応が阻害される可能性が生じる。なお、このグリコール成分は、ジカルボン酸成分1モルに対して0.1モル以下で含有されると、ポリウレタン樹脂として十分な特性が得られない。

【0030】以上のことから、六員環の脂環式骨格を有するグリコール成分としては、フタル酸成分を1モルとしたときの組成比で0.1~0.8が好ましく、より好ましくは0.3~0.6である。なお、このグリコール成分の比率が高くなる程、得られるポリウレタン樹脂のTgは高く、かつ、可塑化されにくくなが、一方では溶解性は悪くなる。

【0031】上述したことから、ポリエステル成分を構成するグリコール成分としては、六員環の脂環式骨格を有するグリコールとそれ以外のグリコールとが併用されたものであってもよい。この六員環の脂環式骨格を有するグリコールと組み合わされるグリコール成分としては、従来公知のものが使用できる。例えば、エチレングリコール（以下、EGと略称する。）、1,3-プロピレングリコール（以下、1,3-PGと略称する。）、1,2-プロピレングリコール（以下、1,2-PGと略称する。）、1,4-ブチレングリコール（以下、1,4-BGと略称する。）、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール（以下、1,6-HGと略称する。）、3-メチル1,5-ペンタングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール（以下、NPGと略称する。）、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサシ-1,4-ジオール、シクロヘキサシ-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン（以下、TMPと略称する。）、グリセリン、ヘキサトリオール及びその他のグリコール並びにトリオール等が挙げられる。

【0032】さらに、ポリエステル成分を構成するジカルボン酸としては、フタル酸系を主体とするものであり、具体的には、テレフタル酸（以下、TPと略称する。）、イソフタル酸（以下、IPと略称する。）、オルトフタル酸等のフタル酸誘導体が挙げられる。これらフタル酸誘導体以外には、例えば、コハク酸、アジピン酸（以下、AAと略称する。）、セバシン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸、これらの酸エステル又は酸無水物等を含んでも構わない。

【0033】このポリエステル成分は、上述したようなフタル酸誘導体を含有することによって、分子中にベンゼン環を持つフタレート含有することとなる。このため、ポリエステル成分は、アジペート等と比較して強固な分子構造を有することとなる。したがって、このポリエステル成分は、そのTgが高くなり、磁気記録媒体の耐久性を向上させることとなる。

【0034】そして、このポリエステル成分は、その両末端が水酸基とされ、その水酸基価が10~200KOHmg/gとされ、より好ましくは、50~200KOHmg/gとされる。ここで、ポリエステル成分の水酸基価とは、単位重量当たりの総水酸基当量で、単位としてはKOH（水酸化カリウム）の当量で表し、KOHmg/gを用いる。

【0035】これにより、ポリエステル成分は、水酸基価が10KOHmg/g以下とされると、分子量が高くなってしまい、ポリエステル成分自身の合成が困難になる。この場合、ポリエステル成分を合成したとしても、ウレタン化後のウレタン基の導入量が減少してしまう。このため、このポリエステル成分を用いたポリウレタン樹脂は、分子間の水素結合によるネットワークが少なくなり、強靱性や強い凝集力が減少し好ましくない。

【0036】これに対して、ポリエステル成分は、水酸基価が200KOHmg/g以上とされると、ポリウレタン樹脂は硬くなる傾向があり好ましくない。このポリエステル成分の水酸基価は、用途により適当に選択する必要があり、耐熱性や凝集エネルギーを高めるには、より水酸基価が高く、分子内に硬化剤との架橋点を多く有するものを用いることが望ましい。なお、ポリエステルの分子量は、両末端が水酸基であるものとして換算して、この水酸基価より求められる。

【0037】次に、本発明に使用されるポリウレタン樹脂について述べる。

【0038】このポリウレタン樹脂は、原料となる活性水素化合物とジイソシアネートとからなる樹脂化合物である。このとき使用される活性水素化合物は、上述したように、主として脂環式骨格を有するグリコールと主としてフタル酸を含有するジカルボン酸からなる水酸基価10~200KOHmg/gのポリエステル成分と、水又は分子量62~250程度のグリコールとからなる。

【0039】この活性水素化合物を構成する具体的なグリコールとしては、上述したポリエステル成分の原料として挙げた低分子ポリオールが用いられ、すなわち、水、EG、1,3-PG、1,2-PG、1,4-ブタンジオール（以下、BGと略称する。）、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール（以下、HGと略称する。）、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、NPG、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサシ-1,4-ジオール、シクロヘキサシ-1,4-ジ

メタノール、ダイマー酸ジオール、TMP、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールAのエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0040】ジイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート（以下、2,4-TDIと略称する。）、2,6-トルエンジイソシアネート（以下、2,6-TDIと略称する。）、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと略称する。）、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HDIと略称する。）、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIと略称する。）、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。

【0041】一方、このポリウレタン樹脂は、極性基としてスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸を含有するものである。これらの極性基は、ポリウレタン樹脂中に含有されることによって、磁性塗料中における分散性を向上させる。ここで、スルホン酸アルカリ金属塩としては、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウム等が挙げられる。このスルホン酸アルカリ金属塩は、その導入量が0.001~0.2mmol/gであることが好ましく、より好ましくは、0.01~0.09mmol/gとされる。また、カルボン酸は、その導入量が0.001~0.1mmol/gであることが好ましく、より好ましくは、0.01~0.05mmol/gとされる。

【0042】このポリウレタン樹脂は、極性基としてスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸を上述した範囲で含有することによって、磁性塗料の分散性を向上させるとともに、磁性塗料のチキソ性を良好なものとし、磁性塗料の長期保存安定性を維持させることができる。

【0043】そして、上述したような極性基をポリウレタン樹脂に導入する際には、ポリエステル合成時に導入

する方法と合成されたポリエステル中に導入する方法とが代表的である。極性基は、ポリエステル合成時に導入される場合、反応溶媒に対して難溶性の極性基源が用いられる。これに対して、極性基は、合成されたポリエステルに導入される場合、カルボン酸より反応性の高いメチルエステル誘導体を脱メタノール反応（エステル交換反応）させることにより導入される。なお、極性基は、反応系に添加される鎖延長剤として用いられるDMPA等のジオール体により導入されることもある。具体的には、極性基としてスルホン酸塩を導入する場合、フタル酸誘導体を用いてポリエステル中に極性基を導入する。

【0044】次に、本発明のポリウレタン樹脂の合成方法について述べる。

【0045】ポリウレタン樹脂の合成方法としては、上述した活性水素化合物及びジイソシアネートを任意の有機溶媒中で反応させる溶液合成法と、有機溶媒を使用することなしに、活性水素化合物及びジイソシアネートを直接混合して反応させる固形合成法とが挙げられる。

【0046】具体的に溶液合成法では、原料となるポリエステル成分と水または分子量62~250のグリコールとを有する活性水素化合物と、ジイソシアネート化合物とを、これらを溶解する有機溶媒中で反応させ、ポリウレタン樹脂を得る。また、固形合成法では、活性水素化合物とジイソシアネート化合物を、押し出し機や混練機等で混合することで直接反応させ、固形状のポリウレタン樹脂を得る。

【0047】本実施の形態では、ポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート成分とポリエステル成分等の活性水素化合物成分とを、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対する活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率が1.0を越える活性水素基過剰条件で反応させて得られる。具体的には、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対する活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率が1.0~2.0であることが好ましい。

【0048】このように、ポリウレタン樹脂は、活性水素基過剰条件で前駆体が製造されることとなる。これによると、製造されるポリウレタン樹脂の前駆体は、イソシアネート基が残存せずに活性水素基のみを含有することになる。このように、ポリウレタン樹脂の前駆体を製造することによって、ポリウレタン樹脂の前駆体は、ゲル化することがない。具体的は、上述した配合比は、J. P. Flory, K. Hum等が理論的に計算しているゲル化理論に従って算出されるが、実際には、ポリイソシアネート成分含有に伴うイソシアネート基の平均官能基数とトリオール導入等に伴う活性水素化合物成分の平均官能基数とを考慮にいれ、及び、活性水素化合物とイソシアネート各分子に含まれる反応基の反応性比を考慮にいれ算出する。

【0049】このようにポリウレタン樹脂は、固形合成

法により上述した配合比の範囲ないで各成分を混合して反応させることによって、熔融状態、バルク状態で製造することができる。

【0050】このとき用いられる反応装置としては、上述した反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸または多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。なお、これら装置において、反応を早く進めるための触媒として、常用される金属触媒やアミン系触媒を添加して用いることもできる。

【0051】以上のように構成されたポリウレタン樹脂は、数平均分子量が10000～100000であり、好ましくは、数平均分子量が10000～70000であり、より好ましくは、数平均分子量が20000～50000である。ポリウレタン樹脂は、数平均分子量が大きくなると樹脂の溶液粘度が高くなるためハンドリングが悪くなる。

【0052】次に、上述したポリウレタン樹脂を結合剤の主体とする磁気記録媒体について説明する。

【0053】この磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、少なくとも磁性層を形成してなるものである。この磁気記録媒体において、磁性層は、少なくとも強磁性体微粉末と結合剤とを溶剤中に分散した磁性塗料が非磁性支持体上に塗布されて形成されるものである。

【0054】非磁性支持体としては、一般に磁気記録媒体に使用されるものを使用することができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリアミドイミド、その他のプラスチック、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等が挙げられる。

【0055】磁性層を形成する磁性塗料は、一般に使用されるものを使用することができる。この磁性塗料を構成する強磁性粉末としては、 $\gamma\text{-FeOx}$  ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\text{Co}$ 変性 $\gamma\text{-FeOx}$  ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 又は $\text{Co}$ を主成分(75%以上)とする強磁性合金、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性材料が挙げられる。また、これらの強磁性粉末は、所定の原子以外に $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{T}$ 、 $\text{a}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{B}$ 等の原子を含有していても良い。

【0056】本発明に係る磁気記録媒体においては、よ

り有用な強磁性粉末として、微粒子メタル粉が挙げられる。この微粒子メタル粉は、 $\sigma_s=100\sim200\text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{BET}$ 法による比表面積 $45\sim60\text{m}^2/\text{g}$ 、抗磁力 $90\sim200\text{kA/m}$ とされることが好ましい。

【0057】磁性塗料は、上述した強磁性粉末と上述した結合剤とを混練、分散して得られる。このとき、結合剤としては、主として上述したポリウレタン樹脂が用いられる。このポリウレタン樹脂は、好ましくは、添加量が強磁性体微粉末重量比で $1\sim20$ 重量部とされ、より好ましくは、 $5\sim15$ 重量部とされる。ポリウレタン樹脂がこの範囲より少ない場合には、磁性塗料の非磁性支持体に対する接着性が悪く、また耐久性が悪くなる。また、ポリウレタン樹脂がこの範囲より多い場合には、長期保存した際の磁気記録媒体間の粘着による弊害が発生しやすくなる。このため、上述したポリウレタン樹脂と相溶性の良い樹脂を、適量組み合わせ使用しても良い。

【0058】また、この磁性塗料に用いられる他の結合剤としては、いずれも公知の材料が使用でき、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン共重合体、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル成分、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0059】なかでも、併用される結合剤としては、柔軟性を付与するためにはポリウレタン樹脂、ポリエステル成分、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が好ましく、剛性を付与するためにはセルロース誘導体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等とが好ましい。また、結合剤は、イソシアネート化合物を架橋させることにより耐久性を向上させたり、あるいは、適当な極性基を導入させたものであってもよい。

【0060】本発明に係る磁気記録媒体においては、結合剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤、及び磁性塗料を調整するのに使用される溶剤を用いたものであってもよい。この磁気記録媒体では、これらのものに関して従来公知のものがいずれも適応可能で何ら限定されない。

【0061】ここで、場合によっては、接着強度を上げ

る等の理由で、非磁性支持体と磁性層との間に、上述したような公知の結合剤を主成分とする層（下塗り層）を設けても構わない。

【0062】また、この磁気記録媒体において、磁性層は、カーボンブラックが含有されたものであっても良い。このカーボンブラックとしては、従来公知のものを使用することができ、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。

【0063】このカーボンブラックとしては、DBP吸油量が30～150ml/100g、好ましくは50～150ml/100gとされる。カーボンブラックは、DBP吸油量がこの範囲内とされると、磁性塗料が良好な粘度を示すために短時間で分散される。また、カーボンブラックは、平均粒子径が5～150nm、好ましくは、15～50nmとされ、BET法による比表面積が40～300m<sup>2</sup>/g、好ましくは100～250m<sup>2</sup>/gとされてなるものが好適である。カーボンブラックは、平均粒子径及びBET法による比表面積がこの範囲内とされると、粒子の良好な表面性が維持され、分散性が良くなる。

【0064】以上のような条件を満たすカーボンブラックとしては、具体的な商品名として、コロムビアカーボン社製ラーベン（RAVEN）1250（粒径23nm、BET値135.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量58.0ml/100g）、1255（粒径23nm、BET値125.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量58.0ml/100g）、1020（粒径27nm、BET値95.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量60.0ml/100g）、1080（粒径28nm、BET値78.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量65.0ml/100g）、ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060、ラーベン3300、ラーベン450、ラーベン780等が挙げられ、又は、コンダクテック（CONDUCTEX）SC（粒径20nm、BET値220.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量115.0ml/100g）も使用可能である。また、旭カーボン社製#80（粒径23nm、BET値117.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量113.0ml/100g）、三菱化成製#22B（粒径40nm、BET値5.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量131.0ml/100g）、#20B（粒径40nm、BET値56.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量115.0ml/100g）、キャボット社製ブラックパールズ（BLACKPEARL）L（粒径24nm、BET値250.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量60.0ml/100g）、ブラックパールズ800（粒径17.0nm、BET値240.0m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量75.0ml/100g）、ブラックパールズ1000、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ700、ブラックパールズ905等でも良い。

【0065】また、本発明に係る磁気記録媒体におい

て、非磁性支持体の磁性層が形成される面とは反対の面に、非磁性のバックコート層を設けても構わない。バックコート層としては、従来公知のものを使用することができ、その厚み寸法が0.1～2.0μmとされ、好ましくは0.3～1.0μmとされる。

【0066】さらに、本発明に係る磁気記録媒体において、潤滑剤として従来公知のものを使用することができる。例えば、潤滑剤としては、高級脂肪酸エステル、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコン、弗素含有シリコン、その他の弗素系潤滑剤、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、その金属塩、ポリフェニルエーテル、弗化アルキルエーテル、アルキルカルボン酸アミン塩、弗化アルキルカルボン酸アミン塩等のアミン系潤滑剤、炭素数12～24のアルコール類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい。）及び炭素数12～24の高級脂肪酸等が挙げられる。

【0067】潤滑剤として使用される高級脂肪酸エステルとしては、炭素数12～32の高級脂肪酸エステル（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい。）であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキシン酸、オレイン酸、エイコ酸、エライジン酸、ヘベン酸、リノール酸、リノレイン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル等が挙げられる。具体的な化合物名としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸イソオクチル、パルミチン酸ブチル等がある。また潤滑剤は、複数の潤滑剤を混合して用いても良い。

【0068】さらにまた、本発明に係る磁気記録媒体において、研磨剤として従来公知のものを使用することができる。この研磨剤としては、例えば、α-アルミナ、β-アルミナ、溶融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、ダイヤモンド、ケイ石、ガーネット、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化モリブデン、炭化ホウ素、炭化タングステン、酸化チタン等が挙げられる。この磁気記録媒体では、これら研磨剤を主成分にして、モース硬度6以上の公知の材料を単独または組み合わせて使用することができる。

【0069】これら研磨剤の平均粒径は、0.01～2μmが好ましいが、必要に応じて平均粒径の異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒度分布を広げたりして用いることができる。

【0070】さらにまた、本発明に係る磁気記録媒体は、帯電防止剤として従来公知のものを使用することができる。この帯電防止剤としては、上述したカーボンブラックの他に、天然界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、

カチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0071】さらにまた、本発明に係る磁気記録媒体は、カップリング剤として従来公知ものを使用することができる。このカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。ここで、カップリング剤は、磁性層重量100部に対して0.05~10.00部が好ましく、より好ましくは0.1~5.00部とされる。

【0072】シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン化合物、 $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン化合物、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメキシシラン等のアミノシラン化合物、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物等が挙げられる。チタネート系カップリング剤としては、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス[2-((2-アミノエチル)アミノ)エタノレート][2-((2-アミノエチル)アミノ)エタノレート-0](2-プロパノレート)チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-0)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-0)テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(ジオクチルホスファイト-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジオクチルホスファイト-0)[1,2-エタンジオレート(2-)-0,0']チタニウム、トリス(ドデシルベンゼンスルフォネート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、テトラキス[2,2-ビス((2-プロペニルオキシ)メチル)-1-ブタノレートチタネート等が挙げられ、商品としては、味の素社製の、プレニアクトKR TTS、KR 46B、KR 55、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等が挙げられる。

【0073】アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、商品としては、味の素社製の、プレニアクトAL-M等が挙げられる。

【0074】磁性塗料を混練、分散する装置としては、いずれも公知の装置が使用できる。例えば、ロールミル、ボールミル、サンドミル、トロンミル、高速ストーンミル、バスケットミル、ディスパー、ホモミキサー、ニーダー、連続ニーダー、エクストルーダー、ホモジナイザー及び超音波分散機等を用いることができる。

【0075】磁性塗料を非磁性支持体上に塗布する際には、非磁性支持体上に接着剤層等の下塗り層を形成したり、非磁性支持体上にコロナ放電処理や電子線照射処理等の前処理をほどこしても構わない。

【0076】磁性塗料の塗布装置としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、グラビアコード、トランスファーロールコート、キャストコート等の塗布装置を挙げることができる。なお、塗布装置としては、これら以外の装置も使用でき、さらに、同時重層塗布をするために押し出しコートを使用しても良い。

【0077】さらにまた、本発明に係る磁気記録媒体では、より耐溶剤性を持たせるために平均官能基数2以上のイソシアネート系硬化剤等の硬化剤を含んでもよい。この硬化剤としては、ポリイソシアネートのポリメリック体やポリイソシアネートのポリオールアダクトが挙げられる。

【0078】磁気記録媒体は、硬化剤としてイソシアヌレート基を導入すると、耐熱性や耐久性に優れる。ここで、硬化剤としてポリイソシアネート化合物分子中に一定比率のイソシアヌレート基及び/又はその他のイソシアネート重合体を含む場合には、ポリウレタン樹脂中にゲル化には達しない程度の分岐点を導入することができる。

【0079】硬化剤としては、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートが挙げられ、これらと活性水素化合物との付加体が好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート(以下、TDIと略称する。)、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIと略称する。)、p-フェニルジイソシアネート、m-フェニルジイソシアネート、1,5-ナフチルジイソシアネート等を挙げることができる。また、脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略称する。)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略称する。)等を挙げることができる。これらと付加体を形成する活性水素化合物としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられ、それらの平均分子量が100~5000の範囲のものが好ましい。

【0080】この硬化剤の添加量としては、結合剤に含まれる樹脂に対する重量比で0部~20部が一般的であり、好ましくは0~10部である。ここで、理論上は、ポリウレタン樹脂組成物(もしくは接着剤樹脂組成

物)中の活性水素と当量のイソシアネート量となる硬化剤重量で、十分な添加量となる。しかしながら、実際の製造上では、水分などにより硬化剤成分のイソシアネートが反応してしまうため、活性水素と当量のイソシアネート量では、不十分である場合が多く、このため活性水素当量より10%~50%過剰量の硬化剤を添加するのが効果的である。

【0081】さらに、ポリイソシアネートからなる硬化剤を使用した場合、磁性塗料をコーティング後、40℃~80℃の温度で数時間硬化反応を促進させることにより、より強い接着性が得られる。

【0082】

【実施例】ここで、実際に上述したような本発明に係る磁気記録媒体(実施例1乃至実施例15)を製造し、その性能を評価した。

【0083】<ポリウレタン樹脂の合成>まず、攪拌機、温度計、窒素シール管のついた容器に、イソフタル酸5モル、テレフタル酸5モル、1,4-CHDM5モル(シス、トランス混合物)、NPG5モルの割合で混合し、200℃で溶解した。ジブチル錫ジクロリドを触媒量添加し、窒素雰囲気下にて脱水反応させることによりポリエステル成分を合成した。このとき、ポリエステ

ル成分は、その水酸基価が56KOHmg/gとされて形成された。

【0084】次に、攪拌機、温度計、窒素シール管のついた容器で、上述したように形成されたポリエステル成分1モルに対して鎖延長剤となるNPGが1モルとなるように、メチルエチルケトン/トルエン=1/1とする溶媒中に溶解させた。このとき、ポリエステル成分及び鎖延長剤からなる固形分は、溶媒中に60重量%となるように溶解された。

【0085】これに、MDIをR値(OHモル/NCOモル)が0.95となるように所定量添加し、70℃で24時間攪拌し続けた。攪拌終了後、メチルエチルケトン/トルエン=1/1とする溶媒にて固形分が30重量%となるように希釈し、ポリウレタン樹脂1を合成した。

【0086】このとき、表1乃至表7に示すように、ポリエステル成分の組成、ポリエステル成分量等を変えて各種ポリウレタン樹脂(ポリウレタン樹脂2~ポリウレタン樹脂27)を合成した。

【0087】

【表1】

ポリウレタン樹脂		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分(組成比)	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.4/0.6
	グリコール成分(組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6
	水酸基価(KOHmg/g)	56	112	112	56
ポリエステル成分(モル比)		0.5	0.9	1.0	1.0
鎖延長剤(モル比)		NPG 0.5	NPG 0.1	無し	無し
ジイソシアネート(モル比)		MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95	TDI 0.96
極性基(mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0.01) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.01) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.01) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.01) COOH (0.03)
可塑化評価		○	○	○	○
分子量(GPC)	Mn (×10 <sup>4</sup> )	24,000	22,000	24,100	31,000
	Mw (×10 <sup>4</sup> )	48,000	44,100	47,300	60,500

【0088】

【表2】

ポリウレタン樹脂		樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.4/0.6	IP/TP/BA 0.3/0.3/0.4	TP/IP 0.4/0.6	TP/IP 0.5/0.5
	グリコール成分 (組成比)	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6	1,4-CHDM/HG 0.6/0.4	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5
	水酸基価 (KOHmg/g)	42	145	56	8 (合成不可)
ポリエステル成分 (モル比)		1.0	0.8	1.0	0.5
錯延長剤 (モル比)		無し	BG 0.2	無し	NPG 0.5
ジイソシアネート (モル比)		TDI 0.96	HDI 0.97	MDI 0.95	-
極性基 (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.08) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)	-
可塑化評価		○	○	○	-
分子量 (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	43,000	41,000	28,000	-
	Mw ( $\times 10^4$ )	85,100	80,200	52,100	-

BA: プチレンアジペート

【0089】

【表3】

ポリウレタン樹脂		樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.4/0.6
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6
	水酸基価 (KOHmg/g)	15	180	210	56
ポリエステル成分 (モル比)		0.9	1.0	1.0	1.0
錯延長剤 (モル比)		NPG 0.1	NPG 0.1	NPG 0.1	NPG 0.1
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.80	MDI 0.99	MDI 0.99	TDI 0.96
極性基 (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.08) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)
可塑化評価		○	○	△	○
分子量 (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	48,000	24,100	26,000	31,000
	Mw ( $\times 10^4$ )	100,000	47,300	52,100	60,500

【0090】

【表4】



ポリウレタン樹脂		樹脂13	樹脂14	樹脂15	樹脂16
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.4/0.6	TP/IP 0.4/0.6	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5
	グリコール成分 (組成比)	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6
	水酸基価 (KOHmg/g)	56	56	56	56
ポリエステル成分 (モル比)		1.0	1.0	1.0	1.0
錯延長剤 (モル比)		NPG 0.1	NPG 0.1	無し	無し
ジイソシアネート (モル比)		TDI 0.998	TDI 0.82	MDI 0.95	MDI 0.95
極性基 (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.08) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.2)	COOH (0.03)
可塑化評価		○	○	○	○
分子量 (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	120,000	8,000	31,000	16,000
	Mw ( $\times 10^4$ )	250,000	16,000	60,500	32,000

【0091】

【表5】

ポリウレタン樹脂		樹脂17	樹脂18	樹脂19	樹脂20
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6
	水酸基価 (KOHmg/g)	56	56	56	56
ポリエステル成分 (モル比)		1.0	1.0	1.0	1.0
錯延長剤 (モル比)		無し	無し	無し	無し
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95
極性基 (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na (0.0005) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.25) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.0005)	SO <sub>3</sub> Na (0.1) COOH (0.12)
可塑化評価		○	○	○	○
分子量 (GPC)	Mn ( $\times 10^4$ )	34,000	27,300	31,100	33,000
	Mw ( $\times 10^4$ )	67,100	57,000	62,000	65,300

【0092】

【表6】

ポリウレタン樹脂		樹脂 2 1	樹脂 2 2	樹脂 2 3	樹脂 2 4
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5	TP/IP 0.5/0.5
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM 1.0	1,4-BG/NPG 0.5/0.5	1,4-BG/NPG 0.5/0.5	HG/NPG 0.5/0.5
	水酸基価 (KOHmg/g)	58	56	112	112
ポリエステル成分 (モル比)		1.0	0.5	0.9	1.0
錯延長剤 (モル比)		不溶のため ウレタン合成 不可	NPG 0.5	NPG 0.1	無し
ジイソシアネート (モル比)		—	MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95
極性基 (mmol/g)		—	SO <sub>3</sub> Na (0.01) COOH (0.03)	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (0.2)	SO <sub>3</sub> Na (0.1)
可塑化評価		—	△	×	×
分子量 (GPC)	Mn (×10 <sup>4</sup> )	—	25,100	24,000	22,600
	Mw (×10 <sup>4</sup> )	—	51,000	48,300	45,300

【0093】

【表7】

ポリウレタン樹脂		樹脂 2 5	樹脂 2 6	樹脂 2 7
ポリエステル成分組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	BA 1.0	BA 1.0
	グリコール成分 (組成比)	HG/NPG 0.5/0.5	CHDM/NPG 0.5/0.5	CHDM/NPG 0.5/0.5
	水酸基価 (KOHmg/g)	56	56	112
ポリエステル成分 (モル比)		1.0	1.0	0.5
錯延長剤 (モル比)		無し	無し	NPG 0.5
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.95	MDI 0.95	MDI 0.95
極性基 (mmol/g)		SO <sub>3</sub> Na(0.08) COOH (0.03)	SO <sub>3</sub> Na(0.1) COOH(0.03)	SO <sub>3</sub> Na(0.1) COOH(0.03)
可塑化評価		×	×	×
分子量 (GPC)	Mn (×10 <sup>4</sup> )	23,000	31,000	28,600
	Mw (×10 <sup>4</sup> )	45,900	61,200	56,100

【0094】なお、これら表1乃至表7において、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、ポリウレタン樹脂をTHF（テトラヒドロフラン）で0.1重量%溶解し、ゲル濾過クロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量を測定し、数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）を測定した。

【0095】また、これら表1乃至表7には、得られたポリウレタン樹脂の可塑性について評価した結果も記した。この可塑性は、ステアリン酸ブチルを添加すること

によって、ポリウレタン樹脂のガラス転移点（以下、T<sub>g</sub>とする。）の低下の度合いにより評価した。

【0096】具体的には、得られたポリウレタン樹脂に0部及び5部のステアリン酸ブチルを添加し、離型紙上に約30～50ミクロン厚に塗布した後、60℃で1時間その後120℃で2時間乾燥し、クリアフィルムを作成した。それぞれのクリアフィルムを、ORIENTEC社製の動的粘弾性測定器（RHEOVIBRONMODEL RHEO-2000）で測定周波数35Hz、

昇温速度2.0℃/minで測定し、Tgを求めた。ステアリン酸ブチル5部を添加したことによるTgの低下の度合いを以下の基準で評価し、ポリウレタン樹脂の可塑化され易さを比較した。

【0097】○；Tgの変化が5℃以内のもの。

【0098】△；Tgの変化が5℃以上、20℃未満のもの。

【0099】×；Tgの変化が20℃以上のもの。

【0100】＜磁気記録媒体の作成＞上述したように合

#### 磁性塗料組成

メタル磁性粉	100重量部
( $\sigma_s = 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $56 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $H_c = 127 \text{ kA/m}$ )	
塩化ビニル系共重合体（日本ゼオン社製MR-110）	20重量部
ポリウレタン樹脂	25重量部
カーボンブラック（キャボット社製BPL）	2重量部
アルミナ（住友化学社製AKP-30）	5重量部
ステアリン酸ブチル	1重量部
メチルエチルケトン	80重量部
メチルイソブチルケトン	80重量部
トルエン	80重量部

次に、得られた磁性塗料を、膜厚が10μmとされる非磁性支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルムに、ダイコートにより3.0μmの厚み寸法となるように塗布した。そして、これをキュアした後、1/2インチ幅に裁断してビデオテープとなる磁気記録媒体を作成した。

【0103】＜性能評価＞上述したように得られた磁気記録媒体に対して、分散性、静磁気特性、スチル耐久性及び電磁変換特性の評価を行った。

#### 【0104】分散性

分散性に関しては、塗布面の光沢度を測定することにより評価した。光沢度は、磁性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ14μm）上に塗布・乾燥した後、塗布面の光沢度（グロス）を、日本電色工業性デジタル変角光沢計VG-1Dにより入射度45°で測定した。光沢度の評価基準は、下記のように行った。

【0105】

○；光沢度 180%以上

△；光沢度 150%以上、180%未満

×；光沢度 150%未満

#### 静磁気特性

静磁気特性に関しては、作成したテープ状の磁気記録媒体を、東英工業株式会社製、室温超高度形振動試料型磁力計（VSM-P10-15auto）を用い、20

成された各ポリウレタン樹脂を用いて、磁気記録媒体を作成した。

【0101】まず、以下に示すような磁性塗料組成を連続ニーダーで混練した後、サンドミルを用いて分散させ、ポリイソシアネートを4重量部とミリスチン酸1重量部を加え、1μmの平均口径を有するフィルターで慮過し磁性塗料とした。

【0102】

℃、50%RHの条件下で測定した。

#### 【0106】スチル耐久性

スチル耐久性は、ベータカムVTR（ソニー社製、商品名BVW-75）を用いて、20℃、50%RHの条件下で、120分間スチル再生を行った後、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0107】○；ヘッドの目づまりも無く、120分間完走したもの。

【0108】△；120分間完走したが、ヘッドに目づまりが発生したもの。

【0109】×；目視でテープ面に傷が確認できるもの。

#### 【0110】電磁変換特性

電磁変換特性は、デジタルベータカムVTR（ソニー社製、商品名DVW-500）を用い、測定周波数を32MHzとし、結合剤としてポリウレタン樹脂を含有せず、結合剤として塩化ビニル系共重合体のみを含有する磁気記録媒体の出力を0dBとして、出力差を測定した。

【0111】磁気記録媒体の結合剤の組成及び分散性、静磁気特性、スチル耐久性、電磁変換特性の評価結果を表8乃至表14に示す。

【0112】

【表8】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	—	1	1	1	1	1
	添加量 (重量部)	—	2.5	2.0	1.0	6	1
	MR-110 (重量部)	2.0	0	0	1.0	1.4	1.9
光沢度	Gloss	○	△	○	○	○	○
静磁気特性	Br (45)	213.0	205.0	264.0	256.0	251.2	231.0
	Rs (%)	80.1	80.5	83.6	82.8	82.7	82.1
電磁変換特性	RF-OUT (db)	0.0	-0.2	1.0	1.8	1.5	0.8
	C/N (db)	0.0	0.0	0.5	0.6	0.7	0.3
耐久性	スチル	△	○	○	○	○	○

【0113】

【表9】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	2	3	4	5	6
	添加量 (重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	MR-110 (重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
光沢度	Gloss	○	○	○	○	○
静磁気特性	Br (45)	250.0	244.0	240.6	233.0	249.0
	Rs (%)	82.1	82.9	81.4	80.9	81.0
電磁変換特性	RF-OUT (db)	0.9	1.1	0.7	0.6	0.9
	C/N (db)	0.4	0.5	0.4	0.2	0.4
耐久性	スチル	○	○	○	○	○

【0114】

【表10】

		実施例11	実施例12	実施例13	比較例2
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	7	9	10	11
	添加量 (重量部)	10	10	10	10
	MR-110 (重量部)	10	10	10	10
光沢度	Gloss	○	△	△	×
静磁気特性	Br (45)	260.1	223.8	215.9	190.0
	Rs (%)	83.0	81.0	80.1	77.6
電磁変換特性	RF-OUT (db)	1.8	0.4	0.0	-1.9
	C/N (db)	0.8	0.1	-0.2	-0.8
耐久性	スチル	○	△	○	×

【0115】

【表11】

		実施例14	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	12	13	14	15	16
	添加量 (重量部)	10	10	10	10	10
	MR-110 (重量部)	10	10	10	10	10
光沢度	Gloss	○	×	○	○	×
静磁気特性	Br (45)	253.0	150.3	261.1	243.1	196.2
	Rs (%)	82.6	70.6	83.2	82.6	78.2
電磁変換特性	RF-OUT (db)	1.3	-3.0	1.6	0.3	-2.0
	C/N (db)	0.6	-2.2	0.8	-0.3	-1.3
耐久性	スチル	○	×	×	△	△

【0116】

【表12】

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	17	18	19	20
	添加量 (重量部)	10	10	10	10
	MR-110 (重量部)	10	10	10	10
光沢度	Gloss	×	○	△	△
静磁気特性	Br (45)	201.2	236.5	211.2	201.5
	Rs (%)	78.6	82.1	80.3	79.8
電磁変換特性	RF-OUT (db)	-1.8	0.4	0.3	-0.1
	C/N (db)	-1.6	-0.1	0.1	-0.2
耐久性	スチル	△	△	△	×

【0117】

【表13】

		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	22	23	24	25	26	27
	添加量 (重量部)	10	10	10	10	10	10
	MR-110 (重量部)	10	10	10	10	10	10
光沢度	Gloss	△	△	×	○	×	×
静磁気特性	Br (45)	213.5	215.4	196.5	227.1	186.2	177.9
	Rs (%)	80.3	80.7	79.2	82.0	77.6	77.2
電磁変換特性	RF-OUT (db)	0.0	0.2	-0.3	0.0	-1.9	-2.1
	C/N (db)	0.1	0.1	-0.1	-0.1	-1.0	-1.5
耐久性	スチル	△	△	×	△	△	×

【0118】

【表14】

		実施例15	比較例17	比較例18
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 NO.	7	22	26
	添加量 (重量部)	10	10	10
	MR-110 (重量部)	5/5*	5/5*	5/5*
光沢度	Gloss	○	×	×
静磁気特性	Br (45)	245.8	179.8	184.2
	Rs (%)	83.1	77.9	79.3
電磁変換特性	RF-OUT (db)	1.7	-1.6	-1.5
	C/N (db)	0.8	-1.0	-0.9
耐久性	スチル	○	△	△

\*ニトロセルロース (旭化成社製 商品名 NC-1/2H)

【0119】以上、表1乃至表7から明らかなように、ポリエステル成分は、化3式に示したような6員環の脂環族であるシクロヘキサン骨格を主体とするグリコールとフタル酸を主体とするジカルボン酸とから構成されているため、可塑化され難いものとなっている。

【0120】具体的には、樹脂1乃至樹脂7に示したポリエステル成分と樹脂23乃至樹脂25に示したポリエステル成分とを比較すると、化3式に示したような6員環の脂環族であるシクロヘキサン骨格を主体とするグリコールを用いた場合には、ポリエステル成分が可塑化され難いものとなることが分かる。また、樹脂1乃至樹脂7に示したポリエステル成分と樹脂26及び樹脂27に示したポリエステル成分とを比較すると、ジカルボン酸としてフタル酸を主体とした場合には、ポリエステル成分が可塑化され難いものとなることが分かる。

【0121】また、樹脂8乃至樹脂11から明らかなように、ポリエステル成分は、導入される水酸基価が10～200KOHmg/gとされると、良好な可塑性を有することが分かる。樹脂8に示したポリエステル成分は、水酸基価が8KOHmg/gとされているために、ポリエステル成分自身の合成が困難であり、ポリウレタン樹脂の原料として適さない。これに対して、樹脂11に示したポリエステル成分は、水酸基価が210KOHmg/gとされているために、表6に示すように、磁気記録媒体としての特性が悪いものとなっており、ポリウレタン樹脂の原料として適さない。

【0122】さらに、樹脂21に示したポリエステル成分は、ジカルボン酸成分1モルに対してグリコール成分が1モルとされているため、有機溶媒に対して溶解性が

悪いものとなっている。このため、このポリエステル成分は、ポリウレタン樹脂の原料として適さない。このことから、ポリエステル成分は、ジカルボン酸成分1モルに対してグリコール成分が0.8モル以下とされると、有機溶媒に対する溶解性が向上し、ポリウレタン樹脂の原料として適したものとなる。

【0123】一方、表8乃至表14から明らかなように、ポリウレタン樹脂は、樹脂1乃至樹脂7、樹脂9、樹脂10、樹脂12に示したポリエチレン樹脂を用いて作成されると、磁気記録媒体の結合剤として良好な結果を示す。すなわち、樹脂1乃至樹脂27に示したポリエチレン樹脂の中で可塑化され難く、且つ、所定量の極性基を有するものは、磁気記録媒体の結合剤として良好な結果を示した。

【0124】実施例1乃至実施例5から明らかなように、ポリウレタン樹脂の添加量は、磁性粉末に対する重量比が20重量部以上であってもよいが、1～20重量部とされることが好ましい。

【0125】また、実施例14、比較例3及び比較例4から明らかなように、ポリウレタン樹脂は、その分子量が10000～100000とされると、結合剤として好適である。これに対して、ポリウレタン樹脂は、その分子量がこの範囲外の場合、可塑化はされ難いが、磁気記録媒体としての特性は劣化してしまう。

【0126】さらに、実施例1、比較例5乃至比較例10から明らかなように、ポリウレタン樹脂は、スルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸を所定量含有することによって、結合剤として適したものとなる。これに対して、ポリウレタン樹脂は、これらスルホン酸アルカリ金



属塩及びカルボン酸のうち少なくとも 1 種を含有しない場合、又は、これらスルホン酸アルカリ金属塩及びカルボン酸の含有量が所定量でない場合、可塑化はされ難いが、結合剤として用いられると磁気記録媒体の諸特性を劣化させてしまう。

【0127】さらにまた、実施例 15、比較例 17 及び比較例 18 から明らかなように、ポリウレタン樹脂以外に結合剤として添加される樹脂は、いかなるものであっても磁気記録媒体としての特性には影響しない。

#### 【0128】

【発明の効果】本発明に係る磁気記録媒体は、脂環式骨格を有する特定のグリコールとフタル酸を主体とするジカルボン酸とから形成されるポリエチレン樹脂を原料とするポリウレタン樹脂を結合剤として使用することにより、電磁変換特性及び耐久性等の性能向上を向上することができる。これにより、磁気記録媒体は、高密度デジタル記録に対応できるものとして提供される。